

Untersuchungen zur
ferroceniumhexafluorophosphat-induzierten Ringerweiterung von
arylsubstituierten *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Christoph Neumann
aus Hildesheim

1. Referent Professor Dr. Rainer Streubel
2. Referent Professor Dr. Wolf-Walther du Mont
eingereicht am: 27.02.2006
mündliche Prüfung (Disputation) am: 21.06.2006

Druckjahr 2007

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung des Fachbereichs für Chemie und Pharmazie, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

R. Streubel, C. Neumann, P. G. Jones,
Ferrocenium salt-induced ring expansion of a 2H-azaphosphirene complex,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2000**, 2495.

C. Neumann, E. Ionescu, U. Schiemann, M. Schlenker, M. Bode, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel,
Catalytic and selective ring expansion reactions of o-phenyl-substituted 2H-azaphosphirene tungsten complexes,
J. Organomet. Chem. **2002**, 643-644, 1226.

R. Streubel, H. Wilkens, C. Neumann,
Catalytic reactions in heterophosphole complex chemistry,
Phosphorous Sulfur Relat. Elem. **2002**.

C. Neumann, A. Prehn Junquera, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel,
Synthesis of functional Δ^3 -1,3,5-oxazaphospholene- and 2H-1,4,2-diazaphosphole complexes via catalytic ring expansion reactions of a 2H-azaphosphirene complex,
Tetrahedron **2003**, 59, 6213.

A. A. Khan, C. Neumann, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel,
Synthesis of a C-pyridine substituted 2H-1,3,2-diazaphosphole complex and subsequent oxidation to its P^V -sulfide and P^V -selenide derivatives,
J. Organomet. Chem. **2003**, 682, 212.

Tagungsbeiträge:

C. Neumann, H. Wilkens, R. Streubel, 34th International Conference on Coordination Chemistry, Edinburgh/Schottland, Juli **2000**: „*Regioselective Synthesis of 2H-1,4,2-Diazaphosphole Complexes*“, Beitrag-PO-237.

C. Neumann, H. Wilkens, R. Streubel, Inorganic Rings International Symposia IX, Saarbrücken/Deutschland, Juli **2000**: „*Novel Access to 2H-1,2,4-Diazaphosphole Derivatives*“, Beitrag-P-19.

C. Neumann, R. Streubel, 6th International Conference on Heteroatom Chemistry, Lodz/Polen, Juni **2001**: „*Synthesis of the First Bis-2H-1,2,4-Diazaphosphole Complexes: A New Concept in Ligand Architecture Design*“, Beitrag-P-94.

C. Neumann, R. Streubel, 28th GDCh General Meeting, Berlin/Deutschland, September **2001**: „*Catalytic Synthesis of Bis-2H-1,4,2-diazaphosphole Complexes*“, Beitrag-P16.

R. Streubel, C. Neumann, M. Schlenker, W. Kaim, Gordon Research Conference on Organometallic Chemistry, Newport, Rhode Island/USA, Juli **2003**: „*Ferroceniumsalt induced ligand expansion reactions – a new synthetic method in organometallic chemistry*“

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1998 bis Februar 2006 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. Rainer Streubel angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Streubel für das interessante Thema, den gewährten Freiraum bei der Durchführung dieser Arbeit sowie die stete Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen technischen Angestellten der Chemischen Institute für zahlreiche gemessene Spektren, Unterstützung in jeder Form und das angenehme Arbeitsklima.

Auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Streubel und Du Mont danke ich herzlich für das gute Miteinander, die kreative Atmosphäre und viel Spaß im Labor und außerhalb.

Meinen Eltern gilt mein Dank für die langjährige Unterstützung bei all meinen Vorhaben und die Förderung meines Studiums. Jasmin danke ich für die Geduld und ihre Ermutigung, diese Arbeit zum Abschluss zu bringen.

Zu guter letzt danke ich Dr. Anke Krüger für ihre aufbauende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

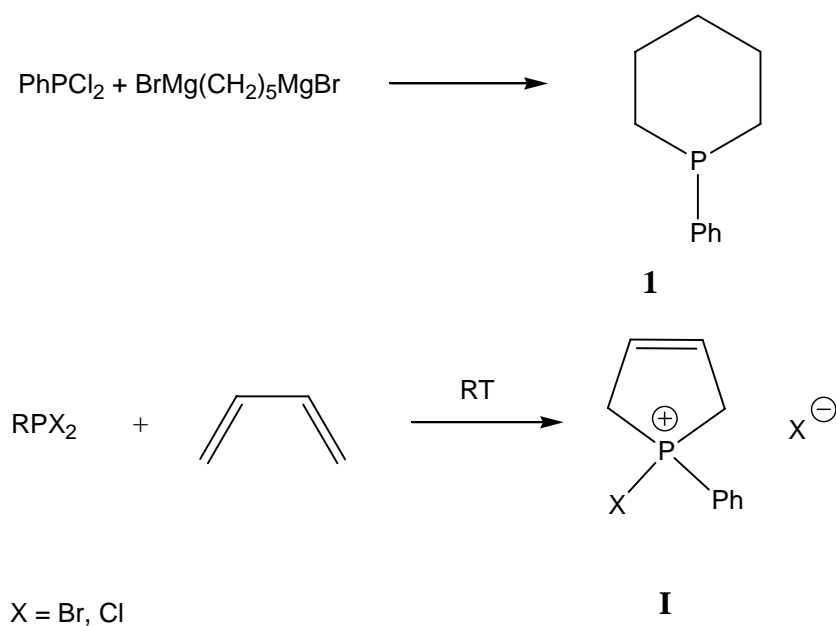
Inhaltsverzeichnis.....	i
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1. Aufbau von 4-gliedrigen Ringen.....	2
1.2. Aufbau von 5-gliedrigen Ringsystemen.....	8
1.2.1. Ringerweiterung von 4-gliedrigen Ringen um eine monoatomare Baugruppe.....	8
1.2.2. Ringerweiterung von 3-gliedrigen Ringen um eine diatomare Baugruppe.....	9
1.3. Substöchiometrisch induzierte Ringerweiterungsreaktionen	12
1.4. Aufgabenstellung	17
2. 2 <i>H</i> -Azaphosphiren-Metallkomplexe	19
2.1. <i>o</i> -Arylsubstituierte 2 <i>H</i> -Azaphosphirenwolframkomplexe	20
2.1.1. Darstellung der <i>o</i> -arylsubstituierten Ethoxycarbenkomplexe 36a-38a	20
2.1.2. Darstellung der Aminocarbenkomplexe 39a-41a	22
2.1.3. Darstellung der <i>o</i> -arylsubstituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe 43a-45a	24
2.2. Synthese eines 3-ferrocenyl-substituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphiren-Wolframkomplexes ...	31
2.2.1 Darstellung der ferrocenylsubstituierten Carbenkomplexe 41 und 42	31
2.2.2. Darstellung von 3-Ferrocenyl-2 <i>H</i> -Azaphosphirenwolfram(0) 51	33
3. Ringerweiterungsreaktionen von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexen	36
3.1. Insertion von Nitrilen	36
3.1.1. Insertion von Hetarylnitrilen	36
3.1.2. Insertion von Dicyanobenzolen.....	42
3.1.3. Insertion von Benzonitril in die <i>o</i> -arylsubstituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe 43a-45a	47
3.1.4. Umsetzungen mit 2-Cyanopyridin	50
3.2. Insertionen von Aldehyden und Ketonen.....	56
3.2.1. Einschub von Benzaldehyd	56
3.2.2. Einschub von Ketonen	60
3.3. Insertion von Nitril- und Carbonylverbindungen mit funktionellen Arylsubstituenten	67
3.3.1. Insertion von <i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd.....	67
3.3.2. Insertion von funktionellen Benzonitrilderivaten.....	69
4. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der substöchiometrisch induzierten Ringerweiterung von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexen.....	74
4.1. Über die Rolle von Tetracyanoethylen (TCNE).....	74
4.2. Andere Verbindungen, die die Ringerweiterung induzieren.....	75

4.2.1 Ferroceniums Salze	75
4.2.2 Andere Verbindungen, die ebenfalls eine Ringerweiterung bei 2 <i>H</i> -Azaphosphirenwolframkomplexen induzieren	76
4.3.1. Edukte mit zusätzlicher Donorfunktion	82
4.3.2. Oxidationspotentiale der beteiligten Verbindungen.....	83
4.3.3. Untersuchungen zum Reaktionsrückstand der katalytisch induzierten Ringerweiterung mit Ferroceniumhexafluorophosphat	85
4.4. Aktivierung von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexen durch Charge-Transfer- bzw. Donor-Akzeptor-Wechselwirkung anstatt Einelektronenoxidation?	89
4.4.1. Ist ein weiterer Reaktionskanal denkbar?.....	91
4.5. Untersuchungen zur Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Ringerweiterungsreaktionen.....	92
5. Zusammenfassung	95
6. Experimenteller Teil.....	105
6.1. Allgemeines.....	105
6.1.1. Arbeitstechniken.....	105
6.1.2. Meßmethoden und Geräte	105
6.1.3. Sonstiges.....	107
6.1.4. Entsorgung	108
6.2. Darstellung der 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe 43a-45a und 51	109
6.2.1. Darstellung der Carbenkomplexe 36a-38a und 39a-41a	109
6.2.2 Synthese der <i>o</i> -arylsubstituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe 43a-45a	114
6.2.3. Synthese des 3-ferrocenylsubstituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexes 51	118
6.3 Einschubreaktionen	121
6.3.1 Einschubreaktionen von Nitrilen.....	121
6.3.2 Einschub von Carbonylverbindungen	131
6.3.3 Umsetzungen mit funktionalisierten Nitrilen und Carbonylverbindungen	137
6.4 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf.....	144
6.4.1 Einschub von Benzonitril bei verschiedenen Konzentrationen von Ferroceniumhexafluorophosphat und TCNE	144
6.4.2 Einschub von Benzonitril in Gegenwart von verschiedenen Reagenzien.....	144
6.4.3 Untersuchungen zum Reaktionsrückstand der ferroceniums Salz-induzierten Ringerweiterung	145
Anhang	147
Kristallographische Daten von Komplex 46 :	147
Kristallographische Daten von Komplex 44a :	152

Kristallographische Daten von Komplex 57 :	158
Kristallographische Daten von Komplex 60 :	163
Kristallographische Daten von Komplex 82 :	168
Kristallographische Daten von Komplex 84a :	174
Kristallographische Daten von Komplex 90 :	183
Kristallographische Daten von Komplex 92 :	187

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemie der Phosphorheterocyclen^[1] war im Vergleich zu der der Stickstoffheterocyclen lange Zeit extrem unterentwickelt, obwohl der erste phosphorhaltige Heterocyclus, das 1-Phenylphosphan **1**, bereits 1915 von Grüttner und Wiernik synthetisiert worden ist.^[2] Erst mit der von McCormack gefundenen Synthese^[3] von cyclischen Phospholaniumsalzen **I**, ausgehend von konjugierten Dienen und Phenyldihalogenphosphanen, begann sich die Chemie der Phosphorheterocyclen schnell zu entwickeln, da mit dieser Syntheseroute erstmals Phosphorheterocyclen aus einfachen Vorstufen relativ leicht herstellbar waren (Schema 1). Die entsprechenden, neutralen Heterocyclen konnten dann unter Dehalogenierung durch basischere Phosphane freigesetzt werden.



Schema 1. Darstellung von 1-Phenylphosphan **1**^[3] und Phospholaniumsalzen **I**.^[4]

Der Aufbau von cyclischen Verbindungen kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen:

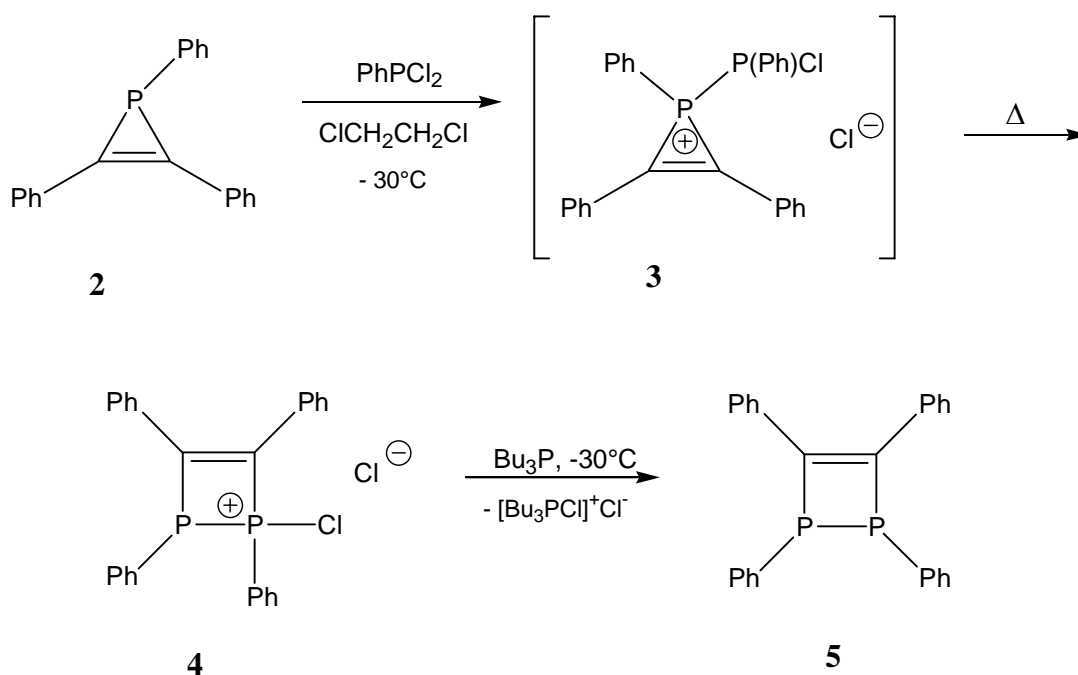
- aus acyclischen Vorstufen
- durch Ringerweiterung^[4] von kleineren Ringsystemen

Im Folgenden soll nur auf die zweite Methode, die Ringerweiterung, weiter eingegangen werden, wobei das Hauptaugenmerk auf 4- und 5-gliedrigen Phosphorheterocyclen liegen soll.

1.1. Aufbau von 4-gliedrigen Ringen

In der Literatur sind eine Reihe von Ringerweiterungsreaktionen beschrieben, in denen ein 4-gliedriges Ringsystem durch Insertion eines Atoms oder einer monoatomaren Baugruppe in eine Bindung eines 3-gliedrigen-Ringes aufgebaut werden kann (3→4-Ringerweiterung).

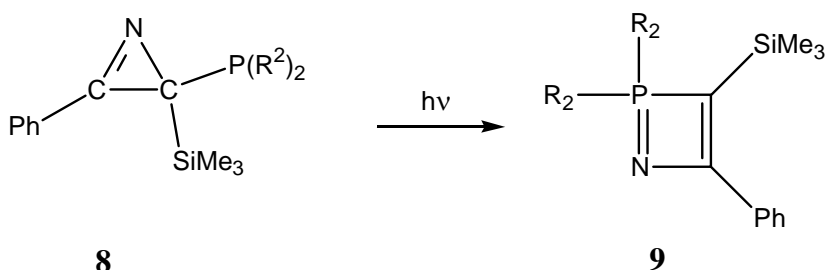
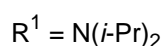
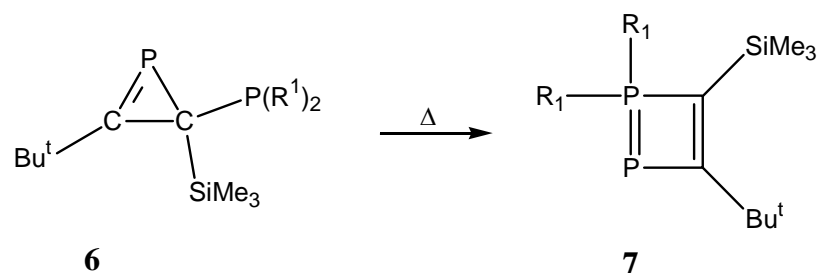
Die Synthese von 4-gliedrigen Phosphorheterocyclen durch Ringerweiterung von Phosphiren-Derivaten ist eine in der Literatur etablierte Methode, da 1*H*-Phosphirene^[5] nach ihrer erstmaligen Darstellung im Jahr 1984^[6] mittlerweile synthetisch relativ leicht zugänglich sind. 1987 wurde von Mathey et al die Darstellung des tetraphenylsubstituierten 1,2-Dihydro-1,2-Diphosphetes **5** beschrieben.^[7] Die Synthese erfolgte über die Umsetzung des 1*H*-Phosphirens **2** mit Dichlorphenylphosphan, wobei in einem ersten Schritt das Phosphireniumsalz **3** gebildet wird, welches durch Reaktion mit AlCl₃ in das Tetrachloroaluminat überführt und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Ist kein AlCl₃ zugegen, lagert **3** sofort in das Dihydrodiphospheteniumsalz **4** um. Anschließende Reduktion bei tiefer Temperatur mit Tributylphosphan führt dann zum 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **5**. (Schema 2).



Schema 2. Ringerweiterung von 1,2,3-Triphenyl-1H-phosphiren **2**.^[8]

Neben dem triphenylsubstituierten 1H-Phosphiren **2** unter Verwendung von Dichlorphenylphosphan wurde diese Synthesemethode auch für andere alkylsubstituierte 1H-Phosphirene genutzt. Die korrespondierenden 4-gliedrigen Heterocyclen konnten ebenfalls isoliert und charakterisiert werden. Lediglich im Falle von sperrigen Substituenten am Phosphoratom des 1H-Phosphirens misslingt die Ringerweiterung.

Die Umlagerung von 2-(Bis(diisopropyl)amino)phosphanyl-2H-phosphiren **6** bei erhöhter Temperatur führte zum $1\lambda^3$ - $2\lambda^5$ -1,2-Diphosphopheten **7** (Schema 3).^[8] Im Gegensatz zur oben dargestellten Reaktion (vergl. Schema 2) befindet sich hier die insertierende Gruppe bereits im Molekül. Eine Analogie zeigt auch das 2-(Bis(dicyclohexyl)amino)phosphanyl-2H-aziren **8**, wobei hier $1,2\lambda^5$ -Azaphosphet **9** entsteht.^[9]



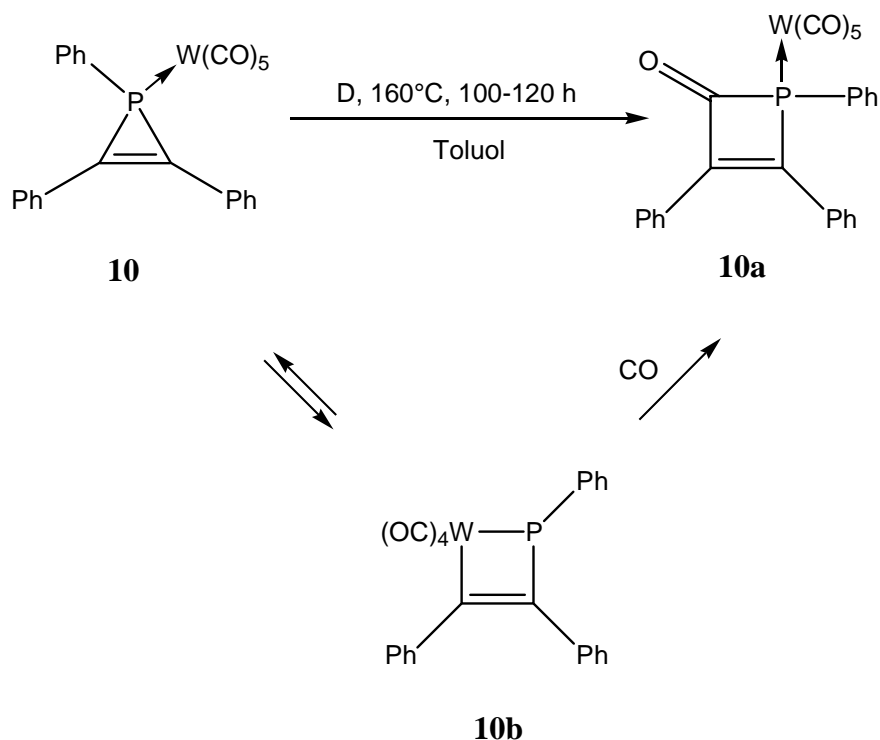
Schema 3. Umlagerung von 2-(Bis(diisopropyl)amino)phosphanyl-2*H*-phosphiren **6**^[9] und 2-(Bis(dicyclohexyl)amino)phosphanyl-2*H*-aziren **8**.^[10]

Die Synthese der Vorstufen der Ringerweiterungsreaktion, das 2-Phosphino-2*H*-phosphiren und das 2-Phosphino-2*H*-aziridin, erfolgte über [2+1]-Cycloaddition des von Bertrand et al. beschriebenen stabilen Carbens.^[10] Hierbei ist **8** das erste 2*H*-Aziren, welches über eine [2+1]-Cycloaddition dargestellt wurde.^[11]

Auch bei 1*H*-Phosphirenmetallkomplexen wurden bei hohen Temperaturen (160°C) Insertionen beobachtet, wie z. B. im Falle von **10** die Insertion einer Carbonylgruppe (Schema 4). Die hierbei entstehenden 1,2-Dihydrophosphetenwolframkomplexe können als Phosphoranaloga von ungesättigten β -Lactamen angesehen werden.

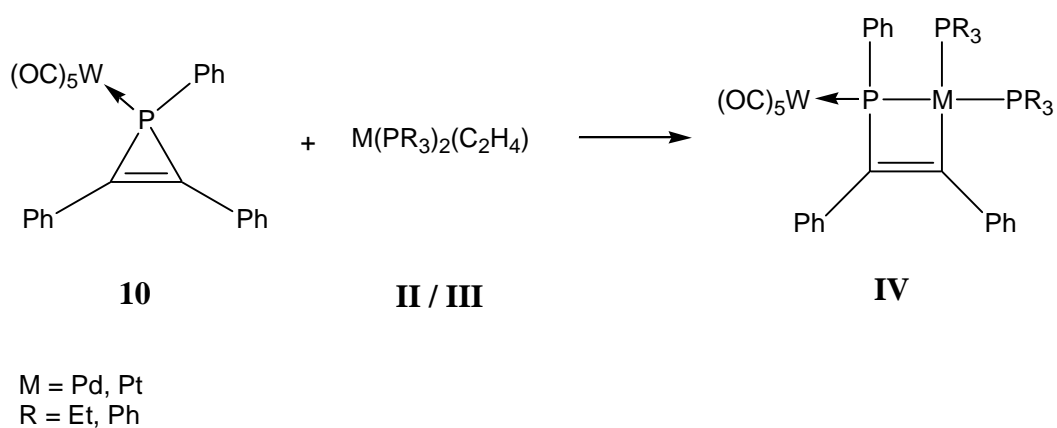
Neben dem 2,3-diphenylsubstituierten 1*H*-Phosphirenwolframkomplex **10** zeigten auch 2,3-dialkylsubstituierte 1*H*-Phosphirenkomplexe eine entsprechende Ringerweiterung.

Es wurde vorgeschlagen, dass die Reaktion über die intermediäre Bildung eines Metallacyclus **10b** verläuft, welcher dann unter Aufnahme eines CO-Moleküls zu **10a** weiterreagiert.^[12]



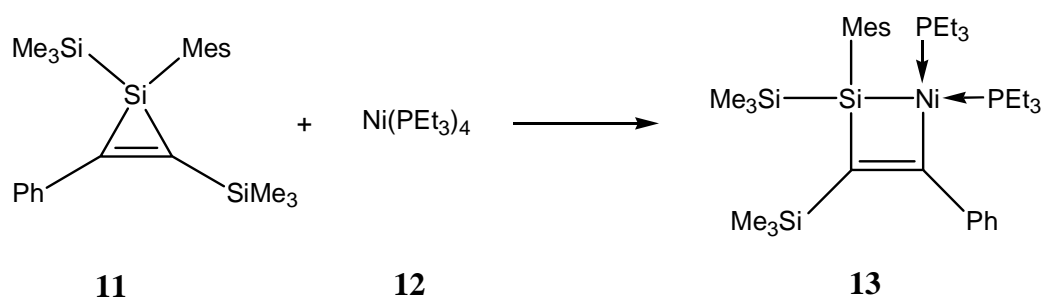
Schema 4. Insertion von Kohlenmonoxid in 1*H*-Phosphirenwolframkomplex **10**.

Diese Hypothese konnte dadurch gestützt werden, dass 14-Elektronen-Metallkomplexfragmente spontan in 1*H*-Phosphirenmetallkomplexe insertieren. So reagiert zum Beispiel 1*H*-Phosphirenwolframkomplex **10** mit Palladium- (**II**) oder Platinethylenkomplexen **III** zu 1,2-Dihydro-1,2-platina- bzw. palladaphospheten **IV** (Schema 5).^[13]



Schema 5. Insertion von Palladium- und Platinkomplexen in 1*H*-Phosphirenkomplex **10**.

Ein analoges Reaktionsverhalten zeigte auch das 1*H*-Siliren **11**, welches mit dem Tetrakis(triethylphosphan)nickel(0) (**12**) das 1,2-Nickelasilet **13** ergibt (Schema 6).^[14]

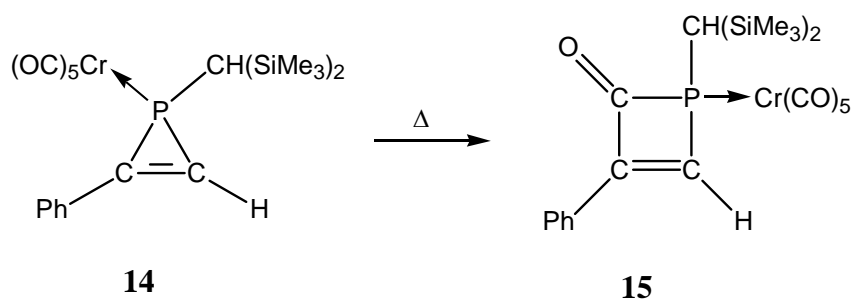


Mes = Mesityl

Schema 6. Ringerweiterung von 1-Mesityl-3-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1*H*-siliren (**11**).^[15]

Die Isolierung von **13** in Substanz gelang jedoch nicht, da sich die Verbindung beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzte. In Lösung ist die Verbindung jedoch stabil und konnte so weitergehend untersucht werden.

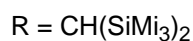
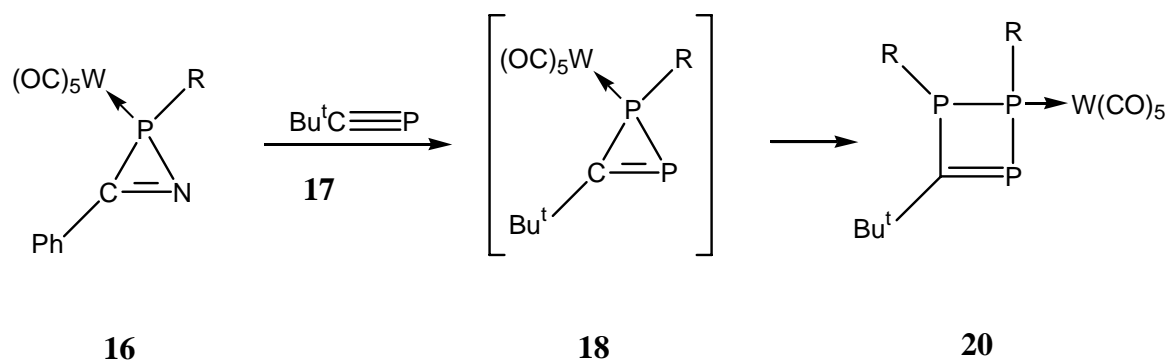
Die von Streubel et al. erstmalig beschriebenen *P*-bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 1*H*-Phosphirenmetallkomplexe^[15] zeigten eine analoge Reaktivität zu den o. g. Verbindungen. Bei Erwärmen von 1*H*-Phosphirechromkomplex **14** für 60 min auf 80°C wurde die Bildung des 1,2-Dihydrophosphet-2-on-Komplexes **15** beobachtet (Schema 7).^[16]



Schema 7. Ringerweiterung von 1*H*-Phosphirechromkomplex **14**.^[17]

Die Thermolyse des *P*-bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexes **16** in Gegenwart von *tert*-Butylphosphaalkin **17** führte zur Bildung des 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphetwolframkomplexes **20**.^[17] Die Reaktion kann über die intermediäre Bildung des entsprechend substituierten 1*H*-Diphosphirenmetallkomplexes **18** erklärt werden, welcher dann nach formaler Insertion eines Phosphinidenkomplexes und

Verlust eines Pentacarbonylwolframfragmentes zu **20** weiterreagiert (Schema 8). Im Falle des *P*-pentamethylcyclopentadienylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexes **21** wurde mit **17** unter vergleichbaren Bedingungen jedoch eine Käfigverbindung als Endprodukt erhalten.^[18]



Schema 8. Ringerweiterung von 1*H*-Diphosphirenwolframkomplex **18**.

Mit einem *N*-alkyl-*N*-trimethylsilyl-aminosubstituierten Phosphaalkin wurde im Gegensatz zu obiger Umsetzung der entsprechende 1*H*-Diphosphirenkomplex isoliert. Diese Verbindung ist hinsichtlich der Ringerweiterung zum 1,2-Dihydro-1,2,3-triphosphetwolframkomplex stabil.

1.2. Aufbau von 5-gliedrigen Ringsystemen

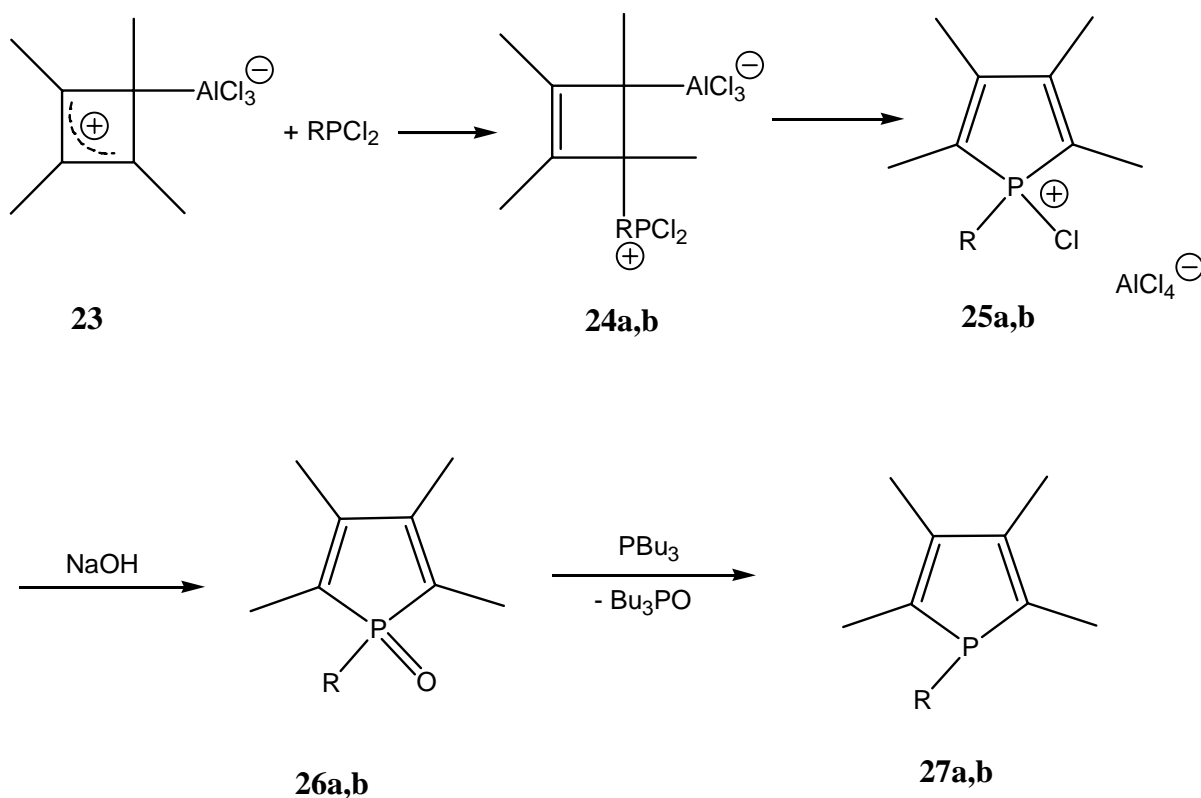
Der Aufbau von 5-gliedrigen Ringsystemen kann neben Ringerweiterungsreaktionen auf diversen Synthesewegen erfolgen. So sind zum Beispiel Cyclokondensationen und [3+2]-Cycloadditionen gängige Methoden zur Darstellung von 5-gliedrigen Heterocyclen. Wenn man nur Ringerweiterungsreaktionen in Betracht zieht, so ergeben sich 2 Möglichkeiten für den Aufbau solcher Heterocyclen:

- Ringerweiterung von 4-gliedrigen Heterocyclen um eine monoatomare Baugruppe
- Ringerweiterung von 3-gliedrigen Heterocyclen um eine diatomare Baugruppe.

1.2.1. Ringerweiterung von 4-gliedrigen Ringen um eine monoatomare Baugruppe

Im Gegensatz zu 3→4-Ringerweiterungsreaktionen sind in der Fachliteratur nur wenige Beispiele für 4→5-Ringerweiterungsreaktionen beschrieben.

Hogeveen et al. fanden 1983, dass die Trichlor(organyl)aluminiumverbindung **23** durch Reaktion mit Dichlormethylphosphan bzw. Dichlorphenylphosphan über die jeweilige Zwischenstufe **24a,b** unter 4→5-Ringerweiterungsreaktion in die 1*H*-Phospholium-Tetrachloroaluminate **25a,b** umgewandelt wird.^[19] Durch Reaktion mit Natriumhydroxid kann dieses in das 1*H*-1,2,3,4,5-Pentamethylphosphol-*P*-oxid **26a** bzw. 1*H*-1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylphosphol-*P*-oxid **26b** überführt werden. Mathey et al. fanden 1988, dass **26a,b** durch Enthalogenisierung mit Tributylphosphan zu den Phospholen **27a,b** umgesetzt werden kann.^[20] Auf diese Weise wurde mittels Umsetzung von **23** mit Dichlormethylphosphan das 1*H*-1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylphosphol (**27a**) erstmals synthetisiert (Schema 9).



R = Me, Ph

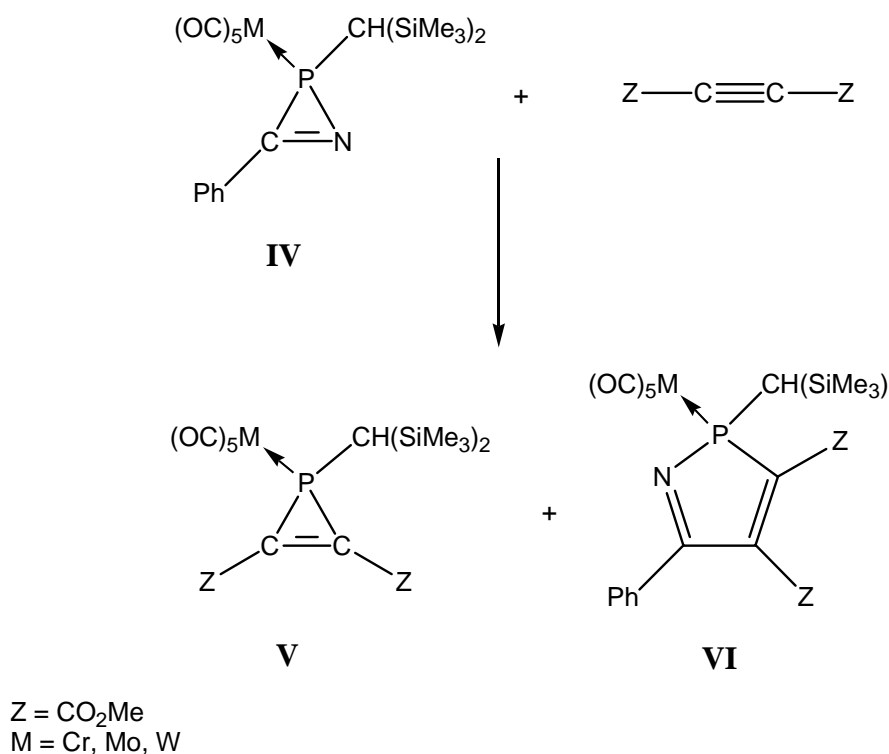
Schema 9. Ringerweiterung des AlCl_3 -Cyclobutadienkomplexes **23**.^{[20], [21]}

Diese Methode stellt zwar einen einfachen Syntheseweg zu 1*H*-Phosphholderivaten dar, allerdings ist sie durch die Verfügbarkeit der zum Aufbau des Cyclobutadienringes benötigten Alkinderivate limitiert.

1.2.2. Ringerweiterung von 3-gliedrigen Ringen um eine diatomare Baugruppe

Der Aufbau von 5-gliedrigen Ringsystemen aus 3-gliedrigen Ringsystemen ist durch viele Beispiele belegt. Dies gilt insbesondere für die Vielzahl von dipolaren Cycloadditionen, in denen ein 3-gliedriger Heterocyclus als Precursor benutzt wird.

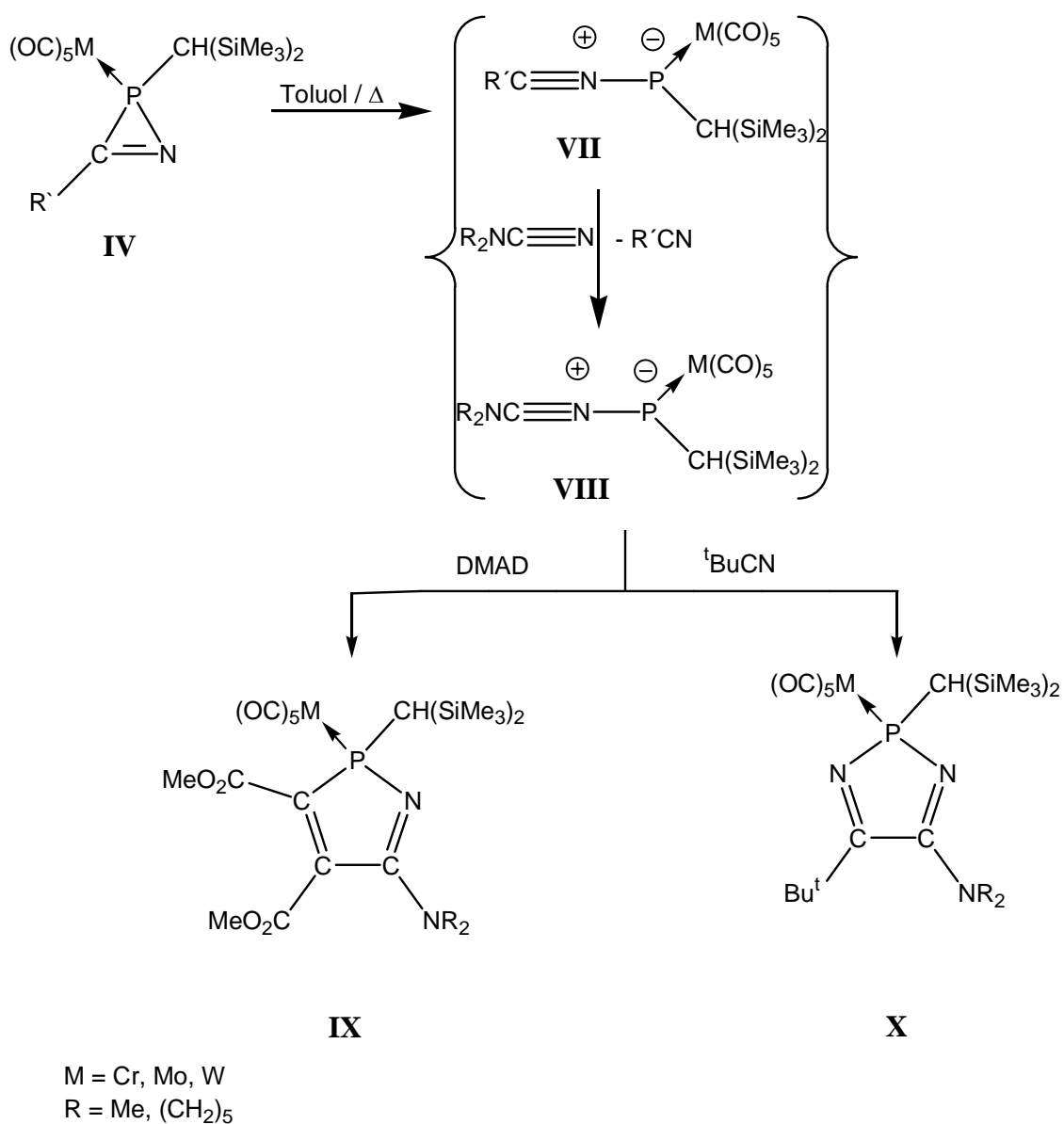
2*H*-Azaphosphirenmetallkomplexe **IV** können als Precursor für terminale Phosphinidenkomplexe fungieren, die dann z. B. durch Alkinderivate abgefangen werden und somit 1*H*-Phosphirenmetallkomplexe **V** bilden können (Schema 10).^[21]



Schema 10. Thermolyse von 2*H*-Azaphosphirenmetallkomplexen **IV** in Gegenwart von DMAD.^[23]

Hierbei wurde in einem Fall beobachtet, dass bei dieser Reaktion nicht nur 1*H*-Phosphirenmetallkomplexe **V** gebildet werden, sondern als Nebenprodukte auch 2*H*-1,2-Azaphospholmetallkomplexe **VI**. Die Bildung dieser Komplexe wurde durch die intermediäre Bildung von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen (vergl. Schema 11) erklärt, die mit dem Alkinderivat in [3+2]-Cycloadditionsreaktionen unter Bildung von 1,2-Azaphospholkomplexen **VI** abgefangen werden können.

In Gegenwart von Nitrilen mit besseren Donoreigenschaften als Benzonitril (z. B. Dialkylcyanamide) wurde eine vollständige Verschiebung der Produktbildung zu Gunsten des 5-gliedrigen Heterocyclus beobachtet. Es wurde vorgeschlagen, dass hierbei in einer sogenannten Transylidierung die Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe **VIII** gebildet und z. B. mit DMAD oder Nitrilen^[22] abgefangen werden können (Schema 11).



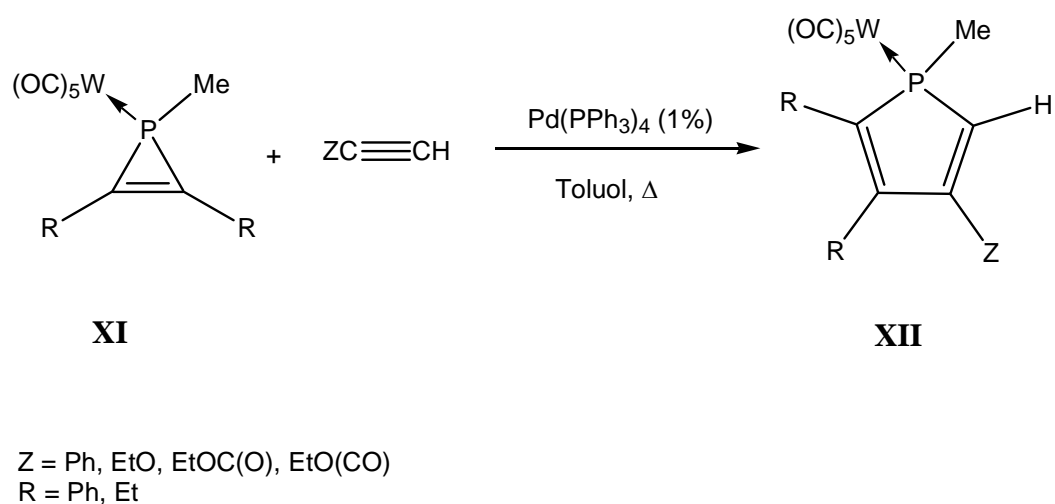
Schema 11. Bildung, Transylidierung und Abfangreaktion von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen.

Im erstgenannten Fall wurden die 2*H*-1,2-Azaphospholkomplexe **IX** und im letztgenannten Fall die 2*H*-1,3,2-Diazaphospholkomplexe **X** als Abfangprodukte isoliert.

1.3. Substöchiometrisch induzierte Ringerweiterungsreaktionen

Neben thermisch und photochemisch induzierten Ringerweiterungsreaktionen sind auch solche beschrieben worden, die durch substöchiometrische Mengen eines weiteren Reagenzes induziert werden. Hierbei soll bewusst der Begriff „substöchiometrisch“ vom Begriff „katalytisch“ abgegrenzt werden, da in einigen Reaktionen eine völlig andere Produktbildung in Gegenwart eines weiteren Reagenzes beobachtet wird sowie in anderen Fällen dieses Reagenz verbraucht wird. Beide Tatsachen widersprechen der Definition eines Katalysators.^[23]

1*H*-Phosphirenmetallkomplexe vom Typ **XI** zeigten in Gegenwart von koordinationslabilen Übergangsmetallkomplexen wie zum Beispiel [Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)] die Insertion von Alkinderivaten, wobei regioselektiv 1*H*-Phospholwolframkomplexe **XII** als Produkte erhalten wurden (Schema 12).^[24]

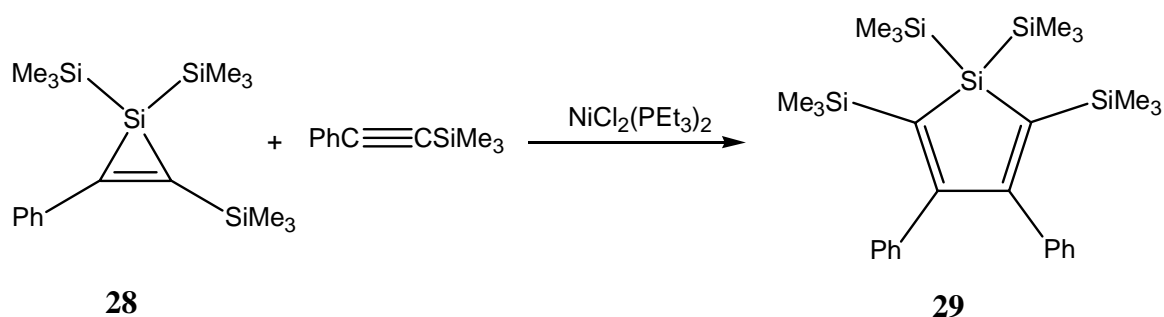


Schema 12. Palladiumkomplex-katalysierte Ringerweiterung von 1*H*-Phosphirenmetallkomplexen.^[25]

Zur Erklärung der Produktbildung wurde vorgeschlagen, dass dabei im ersten Reaktionsschritt das Übergangsmetallkomplexfragment (Ph₃P)₂Pd in den 1*H*-Phosphirenring insertiert. Diese zunächst nur postulierte Zwischenstufe konnte später im Falle anderer

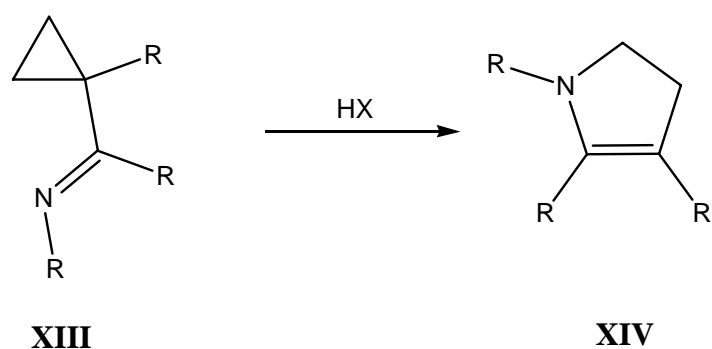
Derivate nachgewiesen werden, da es gelang, die 1,2-Dihydro-1,2-metallaphosphetene zu isolieren und zu charakterisieren (vergl. Schema 4).

Auch das 1*H*-Siliren **28** zeigt eine übergangsmetallkatalysierte Ringerweiterung mit Alkinen, wobei die Reaktion auch hier über die intermediäre Bildung eines Metallacyclobutens verläuft (vgl. Schema 6), welches dann mit 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen unter Freisetzung des Übergangsmetallkomplexes zu 1,1,2,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-3,4-diphenyl-1*H*-silol (**29**) reagiert (Schema 13).^[25]



Schema 13. Nickelkomplex-katalysierte Ringerweiterung von 1*H*-Siliren **28**.

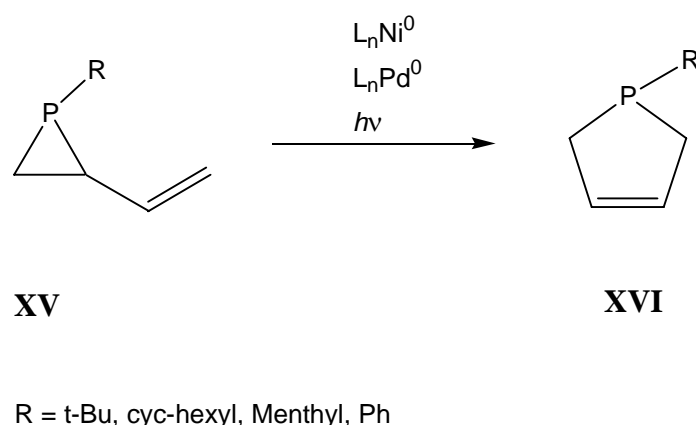
Eine in der organischen Synthesechemie oft verwendete Reaktion ist die sogenannte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung,^[26] z. B. im Fall von Cyclopropanderivaten **XIII**, wodurch eine große Anzahl von 2,3-Dihydro-pyrrollderivaten **XIV** zugänglich ist.^[26]



Schema 14. Ringerweiterung von C-iminyl-substituierten Cyclopropanderivaten.^[27]

Solche Ringerweiterungsreaktionen werden bei Temperaturen von 100-140°C durchgeführt oder bedürfen der Katalyse durch Halogenwasserstoffsäuren.^[27]

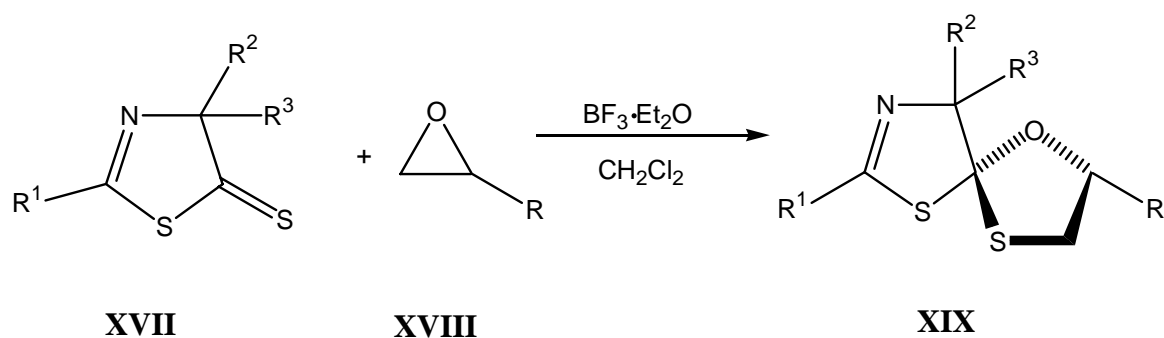
Eine analoge Ringerweiterung zeigen auch 2-vinylsubstituierte Phosphirane **XV**^[28] (Schema 15), welche erstmals von Richter et al. dargestellt wurden. Neben dem *P*-tert-Butylphosphiranderivat konnten auch andere mit sperrigen *P*-Alkylsubstituenten (wie z. B. Cyclohexyl oder Menthyl) dargestellt werden. Das *P*-Phenylsubstituierte Ringsystem konnte hingegen nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden. Die Ringerweiterungsreaktion dieser Phosphirane kann thermisch, photochemisch oder auch katalytisch durch Nickel(0)- bzw. Palladium(0)-Komplexe induziert werden, wobei die entsprechenden Phospholene **XVI** erhalten werden (Schema 15).^[29]



Schema 15. Ringerweiterung von 2-Vinylphosphiranen.^[29]

Mathey et al. konnten später zeigen, dass diese Ringerweiterung auch bei einem *P*-phenylsubstituierten Phosphiran-pentacarbonylwolframkomplex stattfindet, wobei die Umlagerung hier thermisch (100°C) induziert wurde.^[30]

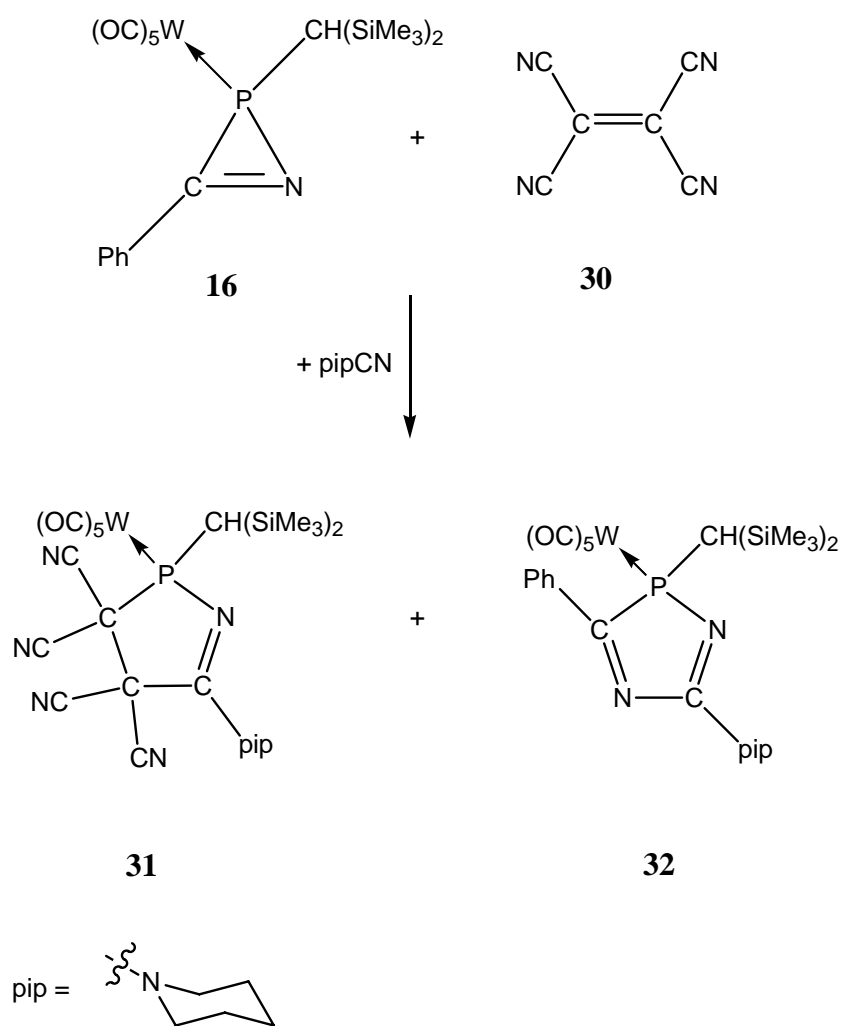
Heimgartner et al. beschrieben die Ringerweiterung von Oxiranen mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator.^[31] Dabei werden aus 5*H*-1,3-Thiazol-4-thionen **XVII** mit Oxiranen **XVIII** spirocyclische 1,3-Oxathiolane **XIX** gebildet (Schema 16).



Schema 16. Lewissäure-katalysierte Ringerweiterung von Oxiranen.^[31]

Der Katalysator bildet hierbei vermutlich ein Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt mit dem Sauerstoffatom des Oxiranringes als Donorzentrum, so dass ein Ringkohlenstoffatom des Oxiranringes nucleophil durch das Schwefelzentrums angegriffen wird.^[32]

Ein überraschendes Ergebnis erhielt H. Wilkens bei der thermischen Umsetzung des *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **16** mit Tetracyanoethylen (TCNE) (**30**) und 1-Piperidinonitril, da neben dem 3,4-Dihydro-1,2-azaphospholenwolframkomplex **31** der *2H*-1,4,2-Diazaphospholwolframkomplex **32** gebildet wurde (Schema 17).^[33] Die Bildung von **32** war aufgrund der unerwarteten Regiochemie zunächst nicht verständlich, bis weitere Untersuchungen zeigten, dass *2H*-Azaphosphirenmetallkomplexe in Gegenwart von substöchiometrischen Mengen von TCNE (ca. 20 Mol-%) eine regio- und *P,N*-bindungsselektive Ringerweiterung sogar bei Raumtemperatur zeigen.^[34] Wie orientierende Vorstudien ergaben, sind auch andere π -Systeme zu Insertionen befähigt, die über ein endständiges Heteroatom mit freien Elektronenpaaren verfügen, wie zum Beispiel Nitrile oder Carbonylverbindungen.^[34]



Schema 17. Thermisch induzierte Ringerweiterungsreaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16**.^[34]

1.4. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neue Möglichkeiten einer substöchiometrisch induzierten Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen untersucht werden. Hierbei standen folgende Aspekte besonders im Vordergrund:

- Verwendbarkeit verschiedener π -Bindungssysteme
- Funktionstoleranz
- Studien zum Reaktionsablauf

Insgesamt sollte so eine Erweiterung dieses neuen Synthesekonzeptes zum Aufbau von fünfgliedrigen Phosphorheterocyclen mit dem (R)P-C(R)=N-Strukturelement erarbeitet werden.

-
- ¹ F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon Press 2001, Oxford.
- ² G. Grüttner, M. Wiernik, *Chem. Ber.* **1915**, 48, 1473.
- ³ W. B. McCormack, *US Pat.* 2 663 736-9 (1953) (*Chem. Abstr.* **1955**, 49, 7602).
- ⁴ Für eine Übersicht über Ringerweiterungen in der Organischen Chemie siehe: M. Hesse, *Ring Enlargement in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim **1991**.
- ⁵ F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997.
- ⁶ A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1984**, 45.
- ⁷ L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 548.
- ⁸ R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785.
- ⁹ G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1246.
- ¹⁰ a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 621; c) G. Gilette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29,

-
- 1429; d) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceirido, G. Bertrand, *J. Chem. Soc, Chem Commun* **1993**, 1354.
- 11 G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 270.
- 12 A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5001.
- 13 D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, A. Pidcock, *J. Chem. Soc, Chem, Commun* **1986**, 762.
- 14 J. Ohshita, Y. Isomura, M. Ishikawa, *Organometallics* **1989**, *8*, 2050.
- 15 R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *33*, 2427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 80.
- 16 R. Streubel, H. Wilkens, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, **1995**, 2113
- 18 U. Rohde, H. Wilkens, R. Streubel, *Phosphorus, Sulfur* **1997**, *125*, 545.
- 19 K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1423.
- 20 F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, F. Robert, *Organometallics* **1988**, *7*, 921.
- 21 Für eine Übersicht über 2*H*-Azaphosphirenkomplexchemie siehe:
R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227, 175.
- 22 H. Wilkens, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1997**, 2317.
- 23 <http://de.wikipedia.org/wiki/Katalysator>.
- 24 A. Marinetti, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5021.
- 25 G. Jaouen, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, B. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1983**, *117* 253.
- 26 C. D. Gutsche, D. Redmore, *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*, Academic Press, New York 1986.
- 27 R. V. Stevens, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 193.
- 28 W. J. Richter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 292.
- 29 W. J. Richter, *Chem. Ber.* **1983** *116*, 3293.
- 30 A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1983**, *3*, 456.
- 31 P. Tromm, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2287.
- 32 V. Oremus, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1500.
- 33 R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997.
- 34 H. Wilkens, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 2000.

2. 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich 2*H*-Azaphosphirenmetallkomplexe (M = Cr, Mo, W), im Folgenden nur noch 2*H*-Azaphosphirenkomplexe genannt, mit einem Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten am Phosphoratom eingesetzt. Obgleich auch ein *P*-pentamethylcyclopentadienyl-substituierter 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex beschrieben ist^[1], wurde dessen Reaktivität im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Während bislang nur wenige *P*-Derivate zugänglich sind, ist eine größere Variation der Substituenten am Ringkohlenstoffatom möglich. So wurden z. B. eine Reihe von *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen dargestellt, die elektronenziehende bzw. elektronenschiebende Substituenten in *p*-Position am Arylring tragen, um Einflüsse auf die Reaktivität zu untersuchen.^[2]

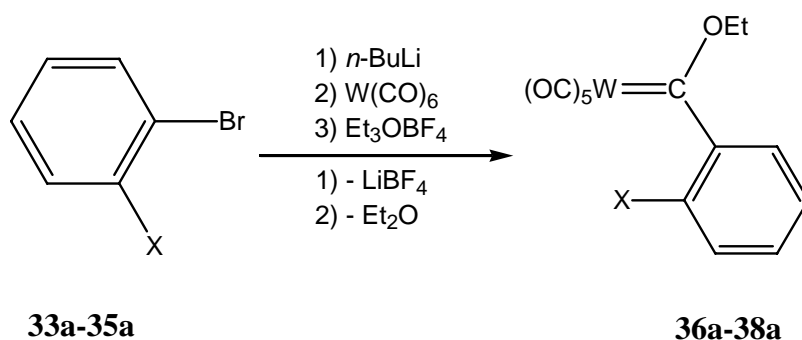
Da bisher sehr wenig über den Mechanismus der substöchiometrisch-induzierten Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen bekannt war, erschien es naheliegend, *o*-arylsubstituierten Derivate zu synthetisieren, die über donorfähige Substituenten verfügen und so möglicherweise in den Reaktionsverlauf eingreifen können.

Die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **16** und **43a-45a** erfolgte dabei nach der von Streubel et al. beschriebenen Methode,^[3] wobei die entsprechenden *o*-arylsubstituierten Aminocarbenkomplexe **39a-41a** bzw. der ferrocenylsubstituierte Aminocarbenkomplex **49** mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]-chlorphosphan **42**^[4] in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt wurden. Im Folgenden soll jedoch zunächst kurz auf Darstellung und Eigenschaften der neuartigen *o*-arylsubstituierten Carbenkomplexe eingegangen werden.^[5]

2.1. *o*-Arylsubstituierte 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexe

2.1.1. Darstellung der *o*-arylsubstituierten Ethoxycarbenkomplexe 36a-38a

Die Ethoxycarbenkomplexe **36a**, **37a**^[5] und **38a** wurden nach der von Fischer und Kollmeier^[6] beschriebenen Syntheseroute dargestellt. Dabei wurden jeweils *o*-Bromtoluol (**33a**), *o*-Bromanisol (**34a**) sowie *o*-Brom-(*N,N*-dimethylamino)anilin^[7] (**35a**) mittels *n*-Buthyllithium lithiiert und mit Wolframhexacarbonyl umgesetzt. Die entstehenden Lithiumacylatkomplexe wurden nicht isoliert, sondern direkt mit Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat^[8] zu den entsprechenden Ethoxycarbenkomplexen **36a-38a** alkyliert (Schema 1). Im Falle des dimethylaminophenylsubstituierten Komplexes **38a** wurde eine langsame Zersetzung zu nicht identifizierten Folgeprodukten beobachtet, was zu einer geringeren Ausbeute an **38a** führte (Schema 18).



Verb.	X
33a / 36a	Me
34a / 37a	OMe
35a / 38a	NMe ₂

Schema 18. Darstellung der Ethoxycarbenkomplexe **36a-38a**.

Die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome zeigen die für diese Substanzklasse^[9] typischen Resonanzen im Bereich von δ 325–335.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten der Ethoxycarbenkomplexe **36a-38a** [ppm, d6-Benzol].

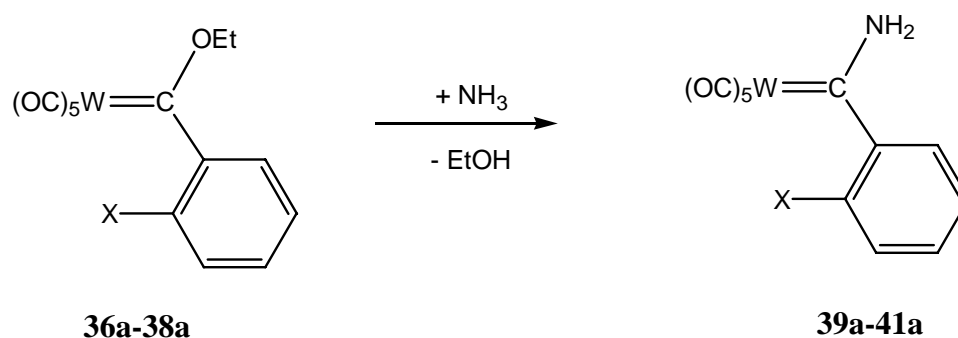
	$\delta^{13}\text{C}$ ([W]=C)	$\delta^{13}\text{C}$ (<i>cis</i> -CO)	$\delta^{13}\text{C}$ (<i>trans</i> -CO)	$\delta^1\text{H}$ (X)
36a	329.4	196.6	203.0	2.09
37a	325.3	197.3	205.4	3.76
38a	330.4	196.4	203.6	2.13

Die Protonenresonanzen der *o*-Arylsubstituenten (X) liegen im Bereich der entsprechenden organischen Startverbindungen Toluol, Anisol bzw. Dimethylaminoanilin, so dass hier keine Wechselwirkungen der *o*-Substituenten mit der Ethoxygruppe angenommen werden können.

Die Komplexe **36a** und **38a** zeigen wie **37a** eine gehinderte Rotation um die C-C-Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem *i*-Arylkohlenstoffatom, was zum Auftreten von *E,Z*-Isomeren führt. Bei Raumtemperatur wandeln sich diese jedoch ineinander um, so dass im ^1H -NMR-Spektrum nur breite Signale für die Methyl- und Methylenprotonenresonanzen der Ethoxygruppe beobachtet werden. Im Falle von **37a** konnte durch die Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren der Koaleszenzpunkt zu $-15\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden.^[10] Bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liegen zwei diskrete Signalsätze für die Resonanzen der Ethoxygruppe vor. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Effekt im Falle von **36a** und **38a** jedoch nicht weiter untersucht.

2.1.2. Darstellung der Aminocarbenkomplexe 39a-41a

Die Darstellung der Aminocarbenkomplexe **39a-41a** erfolgte über die Umsetzung der Ethoxycarbenwolframkomplexe **36a-38a** mit Ammoniak in Diethylether (Schema 19).

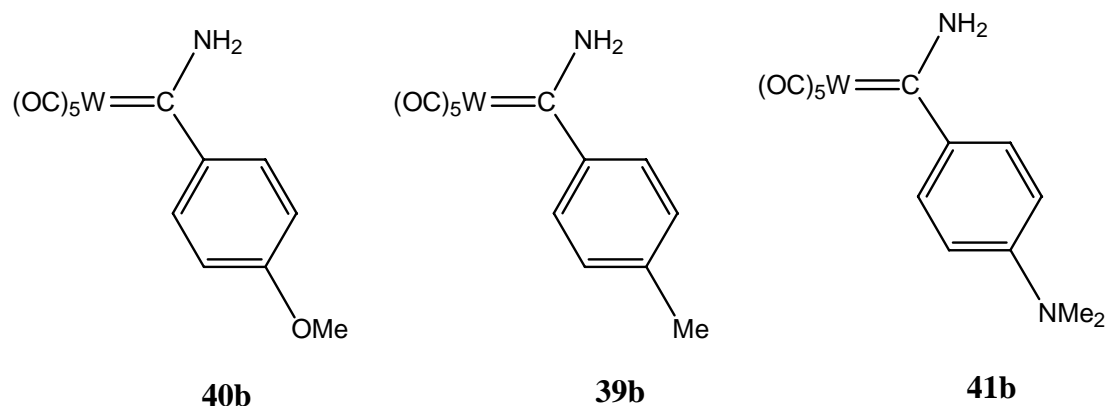


Verb.	X
36a / 39a	Me
37a / 40a	OMe
38a / 41a	NMe ₂

Schema 19. Ammonolyse der Ethoxycarbenkomplexe **36a-38a**.

Die Carbenkohlenstoffatome der Aminocarbenkomplexe zeigen eine für diese Substanzklasse charakteristische Resonanz im Bereich von δ 260-270, wobei im Falle von **39a** und **41a** ein Tieffeldshift von 8-14 ppm im Vergleich zu den entsprechenden *p*-substituierten Aminocarbenwolframkomplexen^[2] beobachtet wird. Im Falle der Komplexe **40a** und **40b** konnte keine solche signifikante Abweichung beobachtet werden (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Aminocarbenkomplexe **39a-41a** und **39b-41b**^[2][ppm].



	39a	39b	40a	40b	41a	41b
$\delta^{13}\text{C}$ (W=C)	272.4	264.8	264.5	264.0	268.8	254.9
$\delta^1\text{H}$ (X)	2.26	2.39	3.85	3.86	2.72	3.06
$\delta^1\text{H}$ (NH ₂)	8.53	8.55	8.54	8.56	8.01	8.74
	8.82	#	8.96	#	8.48	9.87
$\delta^{13}\text{C}$ (<i>cis</i> -CO)	197.9	198.3	198.4	198.1	198.2	199.0
$\delta^{13}\text{C}$ (<i>trans</i> -CO)	203.7	202.4	203.9	203.8	204.1	203.3

Nur eine Verschiebung für beide Protonen angegeben.

[CDCl₃, C₆D₆], 297 K

Die Protonenresonanzen der Aminogruppe unterscheiden sich im Falle von **39a/b** und **40a/b** nur wenig. Lediglich im Falle der dimethylaminosubstituierten Komplexe **41a/b** zeigt sich eine deutliche Differenz der Aminoprotonenresonanzen. Die chemischen Verschiebungen der *o*- bzw. *p*-Arylsubstituenten in **41a/b** unterscheiden sich noch stärker (0.73 bzw. 1.39 ppm). Dieses könnte auf eine Wasserstoffbrückenbindung von einem Aminoproton mit dem Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe in **41a** hindeuten (Abb. 1), da die Aminoprotonen von Aminocarbenkomplexen acidifiziert sind.

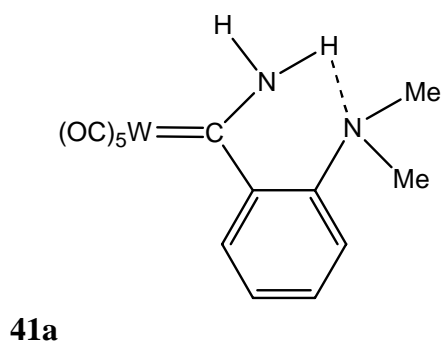
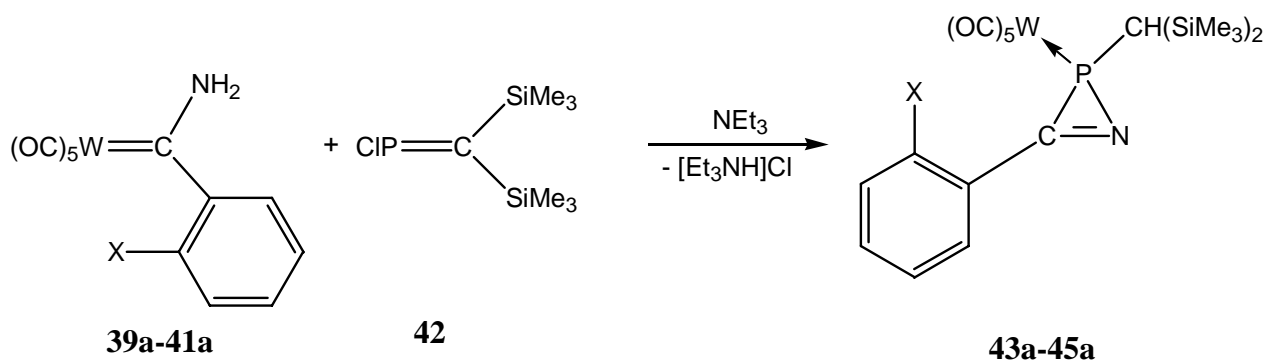


Abbildung 1. Mögliche Wasserstoffbrückenbindung in **41a**.

2.1.3. Darstellung der *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a**

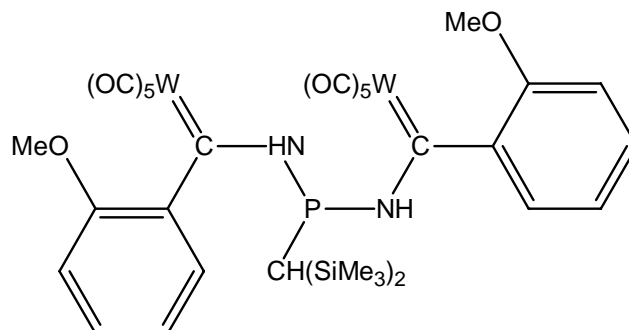
Die Darstellung der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **43a-45a**^[11] erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Aminocarbenkomplexe **39a-41a**^[11] mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan^[12] in Gegenwart von Triethylamin als Base (Schema 20). Die entsprechenden 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a** wurden dabei in mäßigen bis guten Ausbeuten (40-85%) erhalten.



Verb.	X
39a / 43a	Me
40a / 44a	OMe
41a / 45a	NMe ₂

Schema 20. Darstellung der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a**.

Im Falle der Darstellung des *o*-anisylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **44a** wurde neben dem 2*H*-Azaphosphirenkomplex auch noch der zweikernige Biscarbenkomplex **46** (Abb. 2) isoliert und dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 3).



46

Abbildung 2. Biscarbenkomplex **46**.

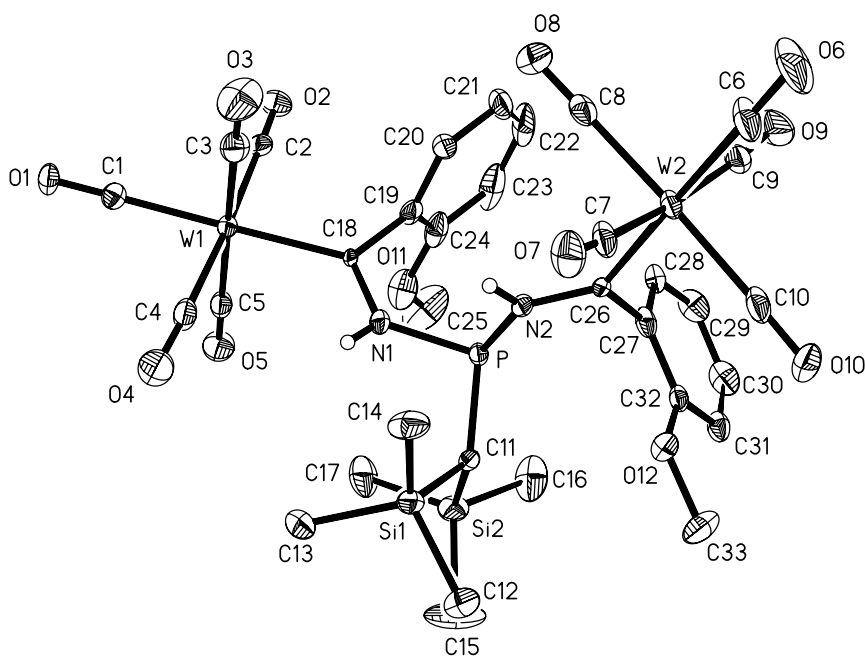


Abbildung 3. Molekülstruktur von **46** im Kristall (Ellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: P-N(1) 1.756(5), P-N(2) 1.781(5), W(2)-C(26) 2.185(5), W(1)-C(18) 2.167(5), N(1)-P-N(2) 97.8(2).

Da in Aminocarbenkomplexen eine erhöhte Bindungsordnung der C-N-Bindung vorliegt, ist die Rotation gehindert und es werden im Allgemeinen *E,Z*-Isomere beobachtet.^[13] Hierbei wird die auch schon bei anderen Verbindungen dieses Typs^[1] eine *E,E*-Anordnung der Substituenten an der C-N-Bindung beobachtet. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine auffällige Abweichungen zu bereits in der Literatur beschriebenen Biscarbenkomplexen.^[1]

Da nur eine geringe Menge von **39** durch säulenchromatographische Reinigung und anschließende Kristallisation isoliert werden konnte, wurde nur das ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung aufgenommen. Es wurden zwei Resonanzen bei δ 100.6 und δ 99.0 beobachtet. Dieses lässt möglicherweise auf die Anwesenheit von *E,Z*-Isomeren in Lösung schließen, was schon an anderer Stelle berichtet wurde.^[14] Die Verschiebungen liegen im üblichen Bereich für entsprechend substituierte Phosphane.^[1]

Die ³¹P-NMR-Verschiebungen der *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe zeigen einen im Falle von **43a** und **45a** einen signifikanten Hochfeldshift verglichen mit dem phenylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** bzw. zu den entsprechenden *p*-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **43b** und **45b**. Der *o*-anisylsubstituierte Komplex **44a** zeigt mit einer ³¹P-Resonanz bei -110 ppm eine ungewöhnliche Verschiebung im Vergleich zum *p*-substituierten Komplex **44b**^[2] bzw. den anderen *o*-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **43a** und **45a** (siehe Abbildung 4).^[11]

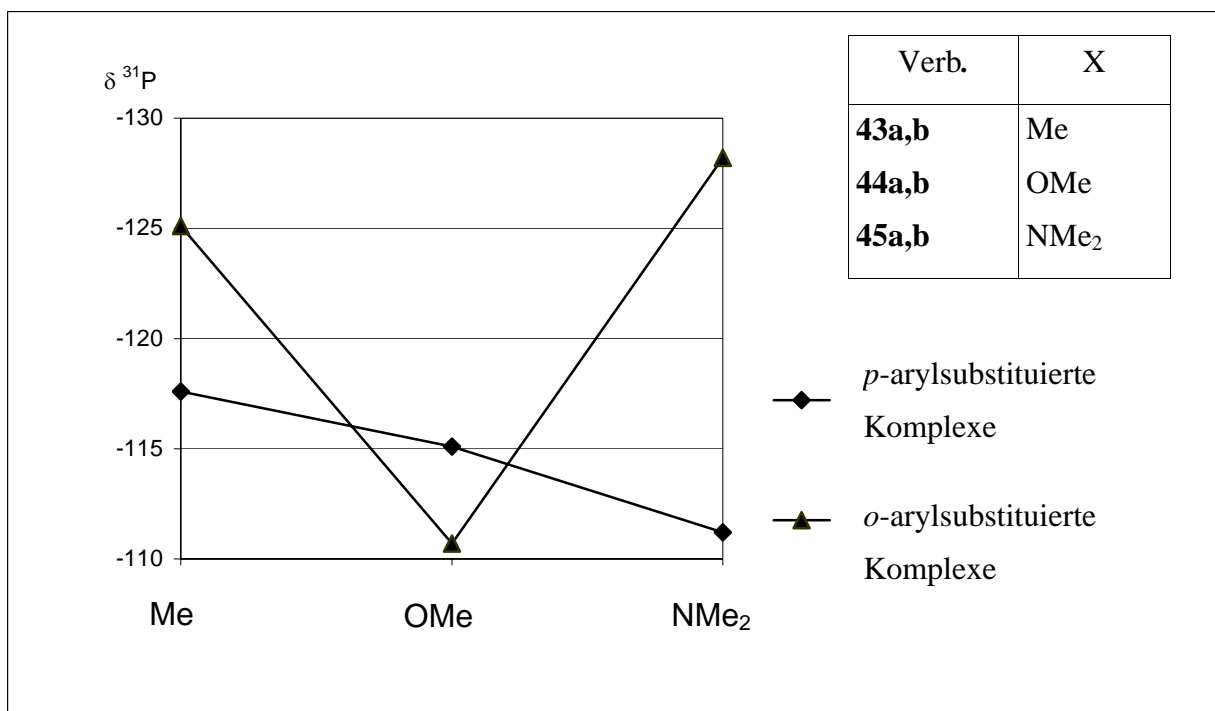


Abbildung 4. Gang der ^{31}P -NMR-Resonanzen von **43a-45a** und **43b-45b**.

Ausgewählte NMR-Daten der *o*- und *p*-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a** bzw. **43b-45b**. sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Ausgewählte NMR-Daten der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a** und **43b-45b**.^[2]

	43a	43b	44a	44b	45a	45b
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	-128.3	-111.2	-110.7	-115.1	-125.1	-117.6
$(^1J(\text{W},\text{P}))$ [Hz]	(293.2)	(293.1)	(295.2)	(292.5)	(292.8)	(291.5)
$\delta^{13}\text{C}$ (PCN) [ppm]	191.9	191.4	189.6	190.2	187.7	187.8
$(^{1+2}J(\text{P},\text{C}))$ [Hz]	(#)	(#)	(#)	(#)	(2.1)	(#)

Kopplung nicht aufgelöst.

Die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten von **43a-45a** sind mit 292 – 295 Hz im selben Bereich von anderen in der Literatur beschriebenen 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen. Bemerkenswert ist allerdings, dass der Betrag der Kopplungskonstante eine deutliche Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zeigt (siehe Abbildung 5).

Um zu testen, ob dieses auf das Substitutionsmuster zurückzuführen ist, wurden vergleichende Studien an dem Komplex **16** durchgeführt. Die Messungen wurden bei 297 K durchgeführt, wobei jeweils 0.1 mmol des entsprechenden 2*H*-Azaphosphirenkomplexes in 0.4 mL Lösungsmittel gelöst wurden. Als Locksubstanz diente d6-Benzol, das in Form einer abgeschmolzenen Glaskapillare in das NMR-Röhrchen gegeben wurde.

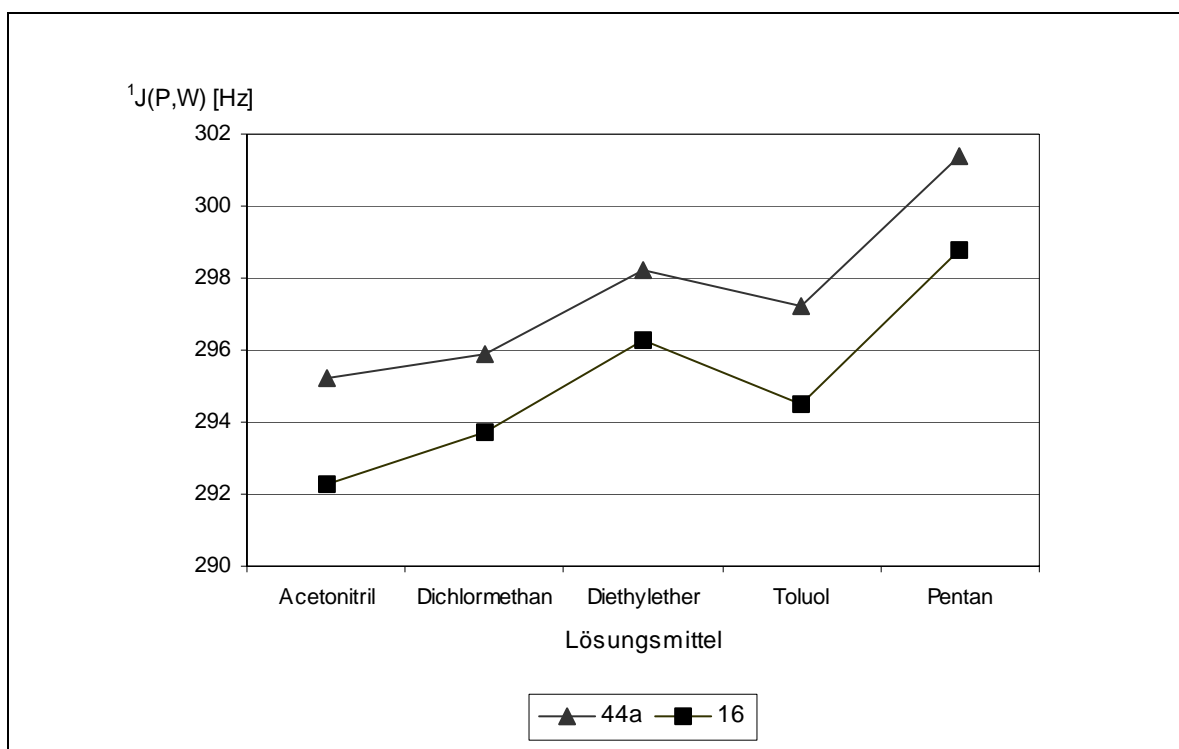


Abbildung 5. Kopplungskonstanten von **44a** und **16** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Hierbei zeigt sich jedoch, dass auch der phenylsubstituierte Komplex **16** den gleichen, wenngleich parallel verschobenen Kurvenverlauf zeigt wie **44a**, so dass ein Einfluss des *o*-Arylsubstituenten ausgeschlossen werden kann; lediglich der Betrag der Kopplungskonstante ist im Vergleich zu **16** bei Komplex **44a** größer.

2.1.3.1. Röntgenstrukturanalyse von **44a**

Es gelang, von **44a** geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. **44a** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Hierbei zeigen sich bei den Bindungslängen- kaum Unterschiede zum phenylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16**. Bemerkenswert ist jedoch die Stellung der Anisylgruppe. Diese zeigt mit dem

Sauerstoffatom in Richtung des Phosphoratoms, was aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen der Methoxygruppe und der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe bzw. des Pentacarbonylwolframfragmentes nicht zu erwarten gewesen wäre.

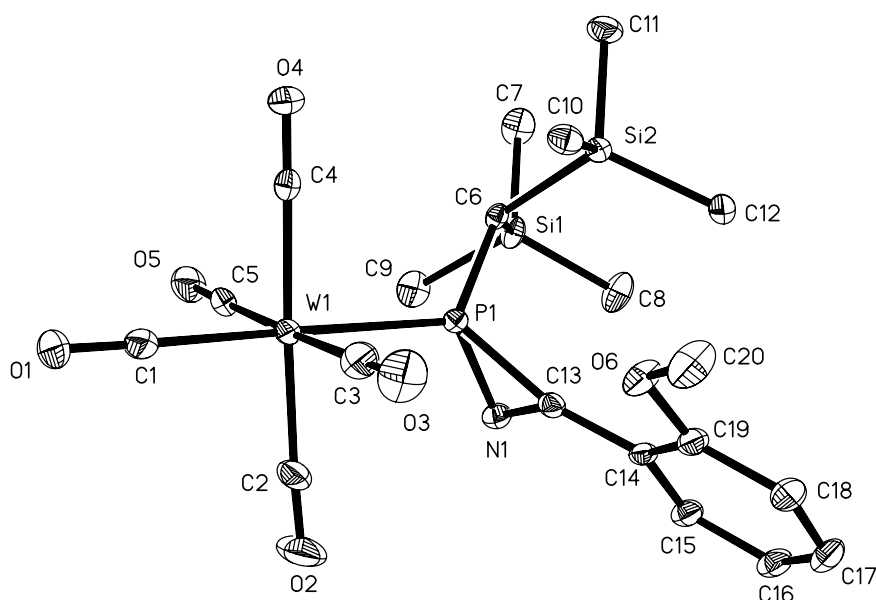
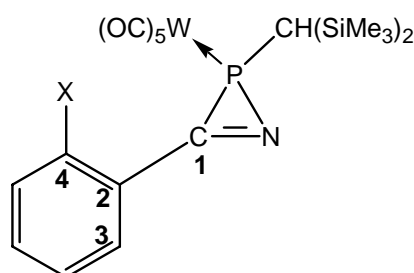


Abbildung 6. Molekülstruktur eines von zwei unabhängigen Molekülen von **44a** im Kristall (Ellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°] eines unabhängigen Moleküls: W(1)-P(1) 2.4741(7), P(1)-C(13) 1.763(3), P(1)-N(1) 1.796(2), N(1)-C(13) 1.276(3), C(13)-C(14) 1.454(3), C(13)-P(1)-N(1) 42.01(10).

Im Gegensatz dazu ist im *o*, *p*-Bis(trifluormethyl)phenyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplex **47** der *o*-Substituent auf das Stickstoffatom ausgerichtet, was vermutlich sterische Gründe hat.^[14]

Den Einfluss des *o*-Substituenten kann man einmal an den exocyclischen Bindungswinkeln am *i*-Kohlenstoffatom des Arylsubstituenten erkennen (Tabelle 4). Diese sind im Gegensatz zu Komplex **16** bei den Komplexen **44a** und **47** jeweils auf der Seite des *o*-Substituenten leicht aufgeweitet, wobei die Aufweitung im Falle des sperrigeren Trifluormethylsubstituenten größer ist als im Falle des Anisylsubstituenten. Auch die exocyclischen Winkel am Ringkohlenstoffatom C1 zeigen auf der Seite des *o*-Substituenten eine Aufweitung.

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungswinkel der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **16**, **44a** und **47** [°].



Verbindung	C1-C2-C3	C1-C2-C4	P-C1-C2	N-C1-C2
16	119.5(4)	120.7(4)	152.8(3)	136.2(4)
44a	117.7(2)	123.2(2)	156.8(2)	132.8(2)
47	116.6(5)	125.1(5)	149.8(4)	138.8(5)

Die Nummerierung der Atome ist in der Abbildung über der Tabelle angegeben.

Der Abstand des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe zum Phosphoratom des 2*H*-Azaphosphiren rings ist mit 359 pm deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Phosphor und Sauerstoff (Σ 330 pm)^[15], so dass die ungewöhnliche chemische Verschiebung des Phosphoratoms im Vergleich zu anderen 2*H*-Azaphosphirenkomplexen zumindest nicht mit der im Festkörper vorgefundenen Situation, d. h. durch eine Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Phosphor, erklärt werden kann. Festkörper-NMR-Experimente konnten leider nicht durchgeführt werden.

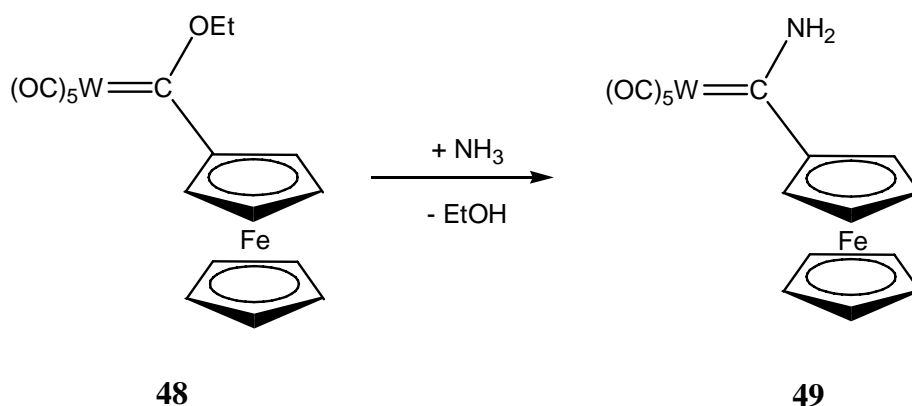
2.2. Synthese eines 3-ferrocenyl-substituierten

2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes

Ferrocen ist auch 40 Jahre nach seiner Entdeckung,^[16] wegen besonderer stabilisierender Effekte und interessanten Redox-Eigenschaften^[17] von großem Interesse in vielen Bereichen der Forschung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig versucht, einen 3-ferrocenyl-substituierten 2H-Azaphosphirenkomplex zu synthetisieren, wobei die etablierte Syntheseroute für 2H-Azaphosphirenkomplexe (siehe Kapitel 2.1) eingeschlagen werden sollte, d. h. durch Umsetzung des Ferrocenyl(amino)carbenkomplexes **49** mit [Bis(trimethylsilyl)methyl]chlormethylenphosphan **42**.

2.2.1 Darstellung der ferrocenylsubstituierten Carbenkomplexe **41** und **42**

Die Synthese des benötigten Aminocarbenkomplexes **49** erfolgte durch Ammonolyse des von J. A. Connor und J. P. Lloyd erstmals im Jahre 1972 synthetisierten Ferrocenyl(ethoxy)-carbenwolframkomplexes **48**^[18] in Diethylether (Schema 21).

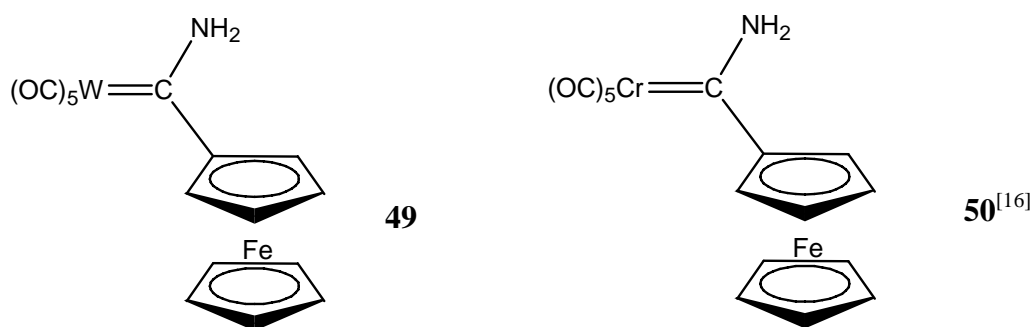


Schema 21. Ammonolyse von Ferrocenyl(ethoxy)carbenwolframkomplex **48**.

Der Aminocarbenkomplex **49** zeigt für das Carbenkohlenstoffatom eine Resonanz bei 254.8 ppm, was für diese Verbindungsklasse ein typischer Wert ist^[9]. Für die Protonen der Cyclopentadienylringe werden zwei Signalgruppen beobachtet, wobei der unsubstituierte

Cyclopentadien-Ring (Cp^b) ein Singulett bei δ 4.25 zeigt. Für den anderen Cyclopentadienring (Cp^a) werden 2 Triplets bei 4.71 und 4.74 ppm beobachtet. Diese Verschiebungen sind denen des ebenfalls von J. A. Connor und J. P. Lloyd dargestellten Ferrocenyl(amino)carbenchromkomplex **50** sehr ähnlich (Tabelle 5). Die Bindung des Ferrocens an ein Carbenkohlenstoffzentrum eines Fischer-Carbenkomplexes bewirkt eine starke Tieffeldverschiebung des substituierten Cyclopentadienringes.^[17] Die Zuordnung der beiden Triplets folgte den Überlegungen der Literatur im Fall von **50**.^[17]

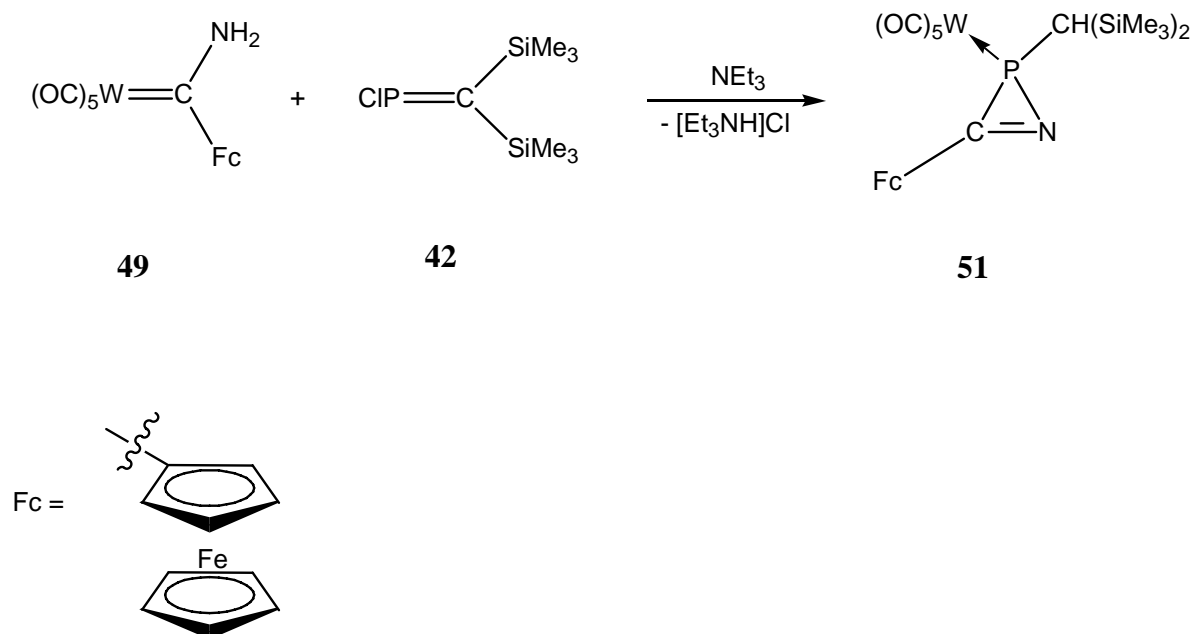
Tabelle 5. Ausgewählte NMR-Daten der Aminocarbenkomplexe **49** und **50** [ppm]



	49	50
δ $^1\text{H}^{2,5}$ (Cp^a)	4.71 (t)	4.69 (t)
δ $^1\text{H}^{3,4}$ (Cp^a)	4.74 (t)	4.62 (t)
δ ^1H (Cp^b)	4.25 (s)	4.20 (s)

2.2.2. Darstellung von 3-Ferrocenyl-2*H*-Azaphosphirenwolfram(0) **51**

Die Darstellung des 3-ferrocenyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexes **51** erfolgte durch Umsetzung von Ferrocenyl(amino)carbenwolframkomplex **49** mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan **42** in Gegenwart von Triethylamin (Schema 22).



Schema 22. Synthese des 3-ferrocenyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexes **51**.

Der 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **51** fällt als rotbrauner, kristalliner Feststoff an. Die Ausbeute des Carbenkomplexes **49** war mit 23 % sehr unbefriedigend, konnte jedoch in der Folge durch die Arbeiten von M. Schlenker optimiert werden; auch die Ausbeute des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **51** konnte so auf 32 % gesteigert werden.^[19]

Der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **51** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -115.3 ppm mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante von 299.4 Hz ($CDCl_3$), was im Vergleich zum 3-phenylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** ($\delta(^{31}P) -110.4$, $^1J_{P,W} = 294.4$) ein geringfügig größerer Wert ist.

Die ^{13}C -NMR-Resonanz des Ringkohlenstoffatoms von 192.5 ppm liegt im typischen Bereich bei ca. 190 – 195 ppm; auch die kleine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstante von 2.4 Hz ist typisch.

Die massenspektrometrische Untersuchung (EI-Bedingungen) zeigt das Molekülradikalkation von **51** ($m/z = 726$), wobei die Intensität des Signals mit 5 % wie im Falle der meisten anderen 2*H*-Azaphosphirenkomplexe nur sehr gering ist.

Das Molekülradikalkation zeigt als eine interessante Fragmentierung den Verlust der unteren „Sandwich-Hälfte“ (FeCp) unter Bildung eines Ions $m/z = 603$ (5 %). Der Hauptfragmentierungsweg ist jedoch die Dreiring-Ringspaltung unter Bildung des Ferrocennitrilkations $m/z = 211$ (43 %) einerseits, aber auch des Phosphinidenkomplexkations $m/z = 515$ (18 %).

Es gelang zwar, Einkristalle von **51** zu erhalten, die nachfolgende Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch eine fehlgeordnete Struktur, weswegen eine Verfeinerung und letztendlich die Ermittlung der Bindungsparameter nicht möglich war. Dennoch wurde die Konstitution des Ringsystems sowie das Substitutionsmuster des Heterocyclus zweifelsfrei bestätigt. Eine an einer anderen Probe von M. Schlenker erneut durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab, dass der substituierte Cyclopentadienring des Ferrocenylrestes und der dreigliedrige Ring des 2*H*-Azaphosphirens annähernd koplanar sind (Interplanarwinkel 1.7°).^[19]

Weitere Untersuchungen zur Redoxchemie und zur Reaktivität des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **51** wurden von M. Schlenker durchgeführt.^[19]

¹ a) R. Streubel, U. Rohde, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2005; b) R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1253.

² R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.

³ R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 80.

⁴ R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Let.* **1981**, 22, 2159

⁵ K. H. Dötz, H. –G. Erben, W. Staudacher, K. Harms, **1988**, 155, 177.

⁶ E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1339.

⁷ K. Auwers, *Chem. Ber.* **1907**, 40, 2528.

⁸ H. Meerwein, P. Hoffmann, E. Kronig, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **1937**, 147, 251.

-
- ⁹ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Herausg.: D. Seyferth, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹⁰ R. Streubel, U. Schiemann, unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹¹ C. Neumann, E. Ionescu, U. Schiemann, M. Schlenker, M. Bode, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643, 253.
- ¹² R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Let.* **1981**, 22, 2159.
- ¹³ R. Streubel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 571.
- ¹⁴ S. Priemer, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1998.
- ¹⁵ http://www.uniterro.de/rutherford/tab_waal.htm.
- ¹⁶ T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- ¹⁷ Übersicht über Ferrocenchemie: A. Togni, T. Hayashi (Eds), *Ferrocenes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1995**.
- ¹⁸ J. A. Connor, J. P. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1470.
- ¹⁹ M. Schlenker, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

3. Ringerweiterungsreaktionen von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen

3.1. Insertion von Nitrilen

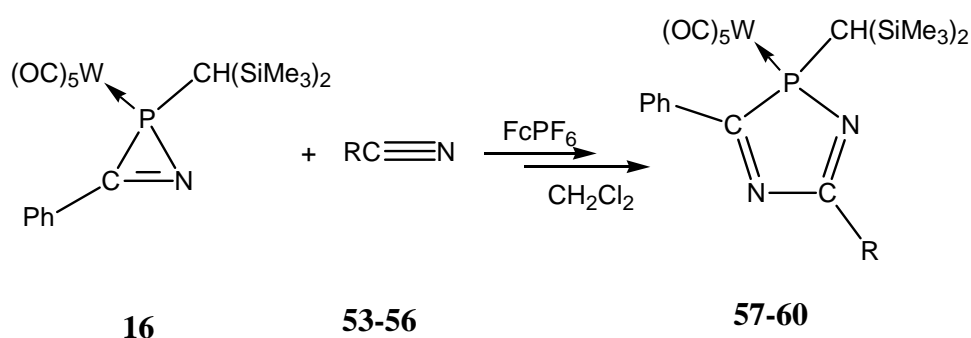
Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, erfolgte bei der Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen mit Nitrilderivaten in Gegenwart von Tetracyanoethylen (TCNE) unter sehr milden Reaktionsbedingungen ein Einschub des Nitrils in die P-N-Bindung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes.^[1] Hierbei wurden selektiv 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe gebildet, die über die thermische Zersetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen nur unter bestimmten Bedingungen zugänglich sind und/oder nur in relativ geringer Ausbeute anfallen.^[2] Ein wichtiges Merkmal dieser Reaktion ist, dass das TCNE nicht stöchiometrisch zugegeben werden muss, sondern dass substöchiometrische Mengen (bezogen auf die Menge des eingesetzten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes) für eine vollständige Umsetzung ausreichen.

Orientierende Untersuchungen mit anderen Reagenzien (vergl. auch Kapitel 4.4), die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, ergaben dann, dass die Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen neben TCNE auch durch Ferroceniumhexafluorophosphat induziert wird, welches im folgenden für nahezu alle Synthesen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

3.1.1. Insertion von Hetarylnitrilen

Die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit 2-Cyan-1,5-dimethylpyrrol (**53**), 2-Furannitril (**54**), 2-Thiophennitril (**55**) und 3-Thiophennitril (**56**) in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat (**52**) führte jeweils zu 2*H*-1,4,2-Diazaphospholwolframkomplexen **57-60** (Schema 23), die ³¹P-NMR-Resonanzen im Bereich von 108-110 ppm sowie Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten im Bereich von 227-229 Hz aufwiesen.^[3] Diese NMR-Daten zeigen größere Ähnlichkeiten zum 2*H*-1,4,2-Diazaphospholwolframkomplex **61**^[2] (siehe Tabelle 6). Bei diesen Reaktionen

wurde das Ferroceniumsals im Unterschuss (ca. 20 Mol%, bezogen auf **16**) zugegeben und die Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktion verlief in allen Fällen selektiv und vollständig; in den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen konnten keine weiteren phosphorhaltigen Produkte nachgewiesen werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung blieb ein grau-schwarzer Feststoff zurück (zu Untersuchungen dieses Rückstandes siehe Kapitel 4.6) und bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde Ferrocen isoliert, welches an Hand seiner ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden konnte.



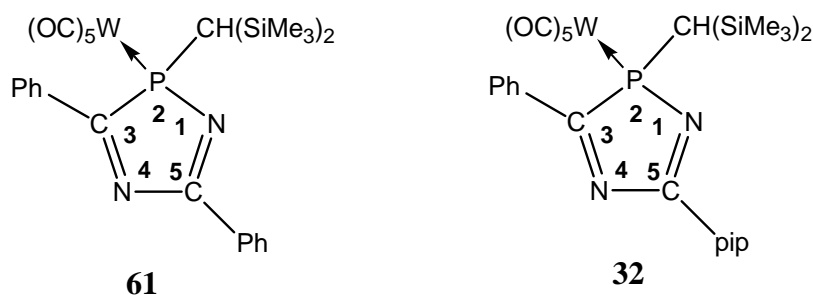
Verb.	R
53 / 57	2- $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$
54 / 58	2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$
55 / 59	2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$
56 / 60	3- $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$

Schema 23. Reaktion von **16** mit den Hetarylnitrilen **53-56** in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat (**52**).

Ausgewählte NMR-Daten der rein isolierten Komplexe **57-60** sind in Tabelle 6 aufgeführt. Hierbei ist auffällig, dass die Komplexe **57-60** im Gegensatz zu 2H-1,3,2-Diazaphospholkomplexen (δ 130-160; $^1\text{J}_{\text{P,W}}$ 250-280 Hz)^[2] eine deutliche Hochfeldverschiebung und einen signifikant kleineren Betrag der Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten aufweisen. Lediglich im Falle der pyrrolsubstituierten Verbindung **57** ist ein kleiner Hochfeldshift zu beobachten sowie eine geringfügig größerer Betrag der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante. Dieses kann auf die stärkere Donorwirkung des Substituenten zurückgeführt werden. Im Falle der besser donierenden Diaklylamino-

substituenten wie z. B. der 1-Piperidinoest (Komplex **55**) ist ein noch stärkerer Einfluss auf die ^{31}P -NMR-Resonanz sowie den Betrag der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten zu beobachten (δ 100.1, $^1J_{\text{P,W}}$ 240.5).^[2]

Tabelle 6. Ausgewählte NMR-Daten der 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe **57-61** und **32** (CDCl_3).



Verbindung	R	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ($^1J_{\text{P,W}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ [ppm] ($^{[1+4]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ [ppm] ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]
57	2- $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$	108.4 (233.9)	197.0 (22.7)	162.3 (5.8)
58	2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	110.6 (230.6)	198.2 (22.4)	160.2 (3.8)
59	2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	110.5 (229.5)	198.2 (22.4)	164.4 (4.0)
60	3- $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	109.1 (229.8)	198.2 (22.4)	165.0 (4.9)
61 ^[2]	Ph	110.6 (227.8)	198.5 (22.3)	169.5 (5.1)
32 ^[2]	1-piperidino	100.1 (240.5)	199.9 (22.5)	163.4 (#)

Kopplung nicht aufgelöst

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung (EI-Bedingungen) der Komplexe **57-60** konnte die für Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe typische sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden beobachtet werden. Weiterhin fand bei allen Komplexen eine Fragmentierung des zentralen Heterocyclus statt, wobei im Falle von **57-60** und **32** ein Fragment mit einer Massenzahl von $m/z = 533$ in den jeweiligen Massenspektren von beobachtet wurde. Dieses entspricht dem Verlust von 3 Carbonylliganden und dem

entsprechenden Hetarylnitril bzw. 1-Piperidinonitril im Falle von **32**. Komplex **61** zeigt zwar auch die formale Extrusion des Nitrils (in diesem Falle Benzonitril), jedoch zeigt das übriggebliebene Fragment den Verlust von 5 Carbonylliganden; die entsprechenden Nitrile konnten in keinem der Massenspektren nachgewiesen werden.

3.1.1.1. Vergleich mit Literaturverbindungen

Beispiele für 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe sind bislang nur von H. Wilkens in der Literatur beschrieben.^[2] Schmidpeter et al.^[4] beschreiben zwar auch eine Reihe von Ringsystemen, die die gleiche Atomabfolge wie **57** – **60** zeigen, im Gegensatz zu diesen jedoch ein λ^2 -Phosphoratom aufweisen. Demzufolge unterscheiden sich die NMR-Daten erheblich von denen von **57-60**.

Die von Schmidpeter et al. synthetisierten 1*H*-1,3,5-Diazaphosphole **62** und 1*H*-1,3,4-Diazaphosphole **63**^[5] (Abb. 7) zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum Resonanzen im Bereich von 180 bis 200 ppm, was für Phosphorverbindungen mit einem niederkoordinierten Phosphoratom charakteristisch ist.^[6]

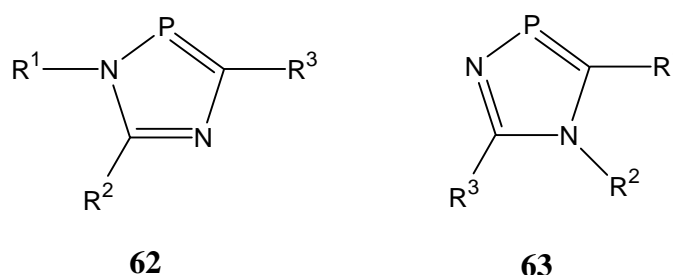


Abbildung 7. 1*H*- und 3*H*-1,4,2-Diazaphosphole **62** und **63**.

Die Darstellung der Diazaphosphole erfolgte hierbei über die Cyclokondensation von Amidinen mit (Chlormethyl)dichlorphosphan ($\text{ClCH}_2\text{-PCl}_2$). Diese Synthesemethode ist durch die große Anzahl an möglichen Edukten sehr vielseitig und es werden die freien Liganden als Produkte erhalten, wobei jedoch häufig regioisomere Verbindungen entstehen. Die substöchiometrisch induzierte Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen zeichnet sich dagegen durch eine völlig regioselektive Bildung des 2*H*-1,4,2-Diazaphospholrings aus.

3.1.1.2. Diskussion der Molekülstrukturen von 57 und 60

Im Falle der Komplexe **57** und **60** gelang es, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Beide Komplexe zeigen einen nahezu planaren *P*-Heterocyclus und eine weitgehend koplanare Anordnung der 3 Ringsysteme. Die Torsionswinkel der Ringebenen zwischen dem Diazaphospholring und dem jeweiligen Ringsubstituenten bzw. zwischen den beiden Ringsubstituenten sind in Tabelle 7 angegeben.

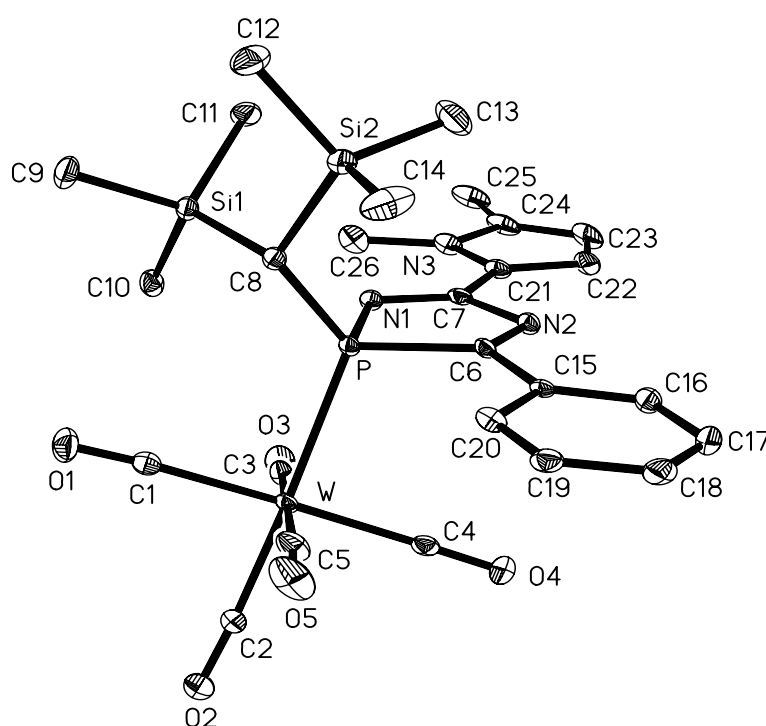


Abbildung 8. Molekülstruktur von 57 im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: P-N(1) 1.701(4), C(7)-N(1) 1.295(6), C(7)-N(2) 1.434(6), C(6)-N(2) 1.295(6), P-C(6) 1.870(5), N(1)-C(7)-N(2) 120.0(4), N(1)-P-C(6) 89.86(19), N(2)-C(6)-P 110.0(3).

Die Bindungslängen- und Winkel im Diazaphospholringsystem sind in **57** und **60** nahezu identisch und zeigen ebenfalls eine große Ähnlichkeit zum 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61**.

3.1.2. Insertion von Dicyanobenzolen

Um zu untersuchen, in wie weit die substöchiometrisch induzierte Insertion von Nitrilen in die P-N-Bindung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen zum Aufbau von größeren Ligandsystemen geeignet ist, wurden beispielhaft Insertionsreaktionen mit 1,4- (**64**), 1,3- (**65**) und 1,2- Dicyanobenzol (**66**) durchgeführt. Da sich die Reaktionen von 1,4- und 1,3-Dicyanobenzol (**64**, **65**) nicht nennenswert unterscheiden, werden diese in einem Abschnitt diskutiert. Dabei wurden erste Untersuchungen mit einem halben Äquivalent des Dinitrils, bezogen auf die Molzahl des eingesetzten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** durchgeführt, um eine möglichst selektive Bildung des doppelt substituierten Produktes zu erhalten (siehe Schema 24).

3.1.2.1. Einschub von 1,4- und 1,3-Dicyanobenzol

Die Reaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit jeweils einem halben Äquivalent 1,4- (**64**) bzw. 1,3-Dicyanobenzol (**65**) zeigte eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Selbst nach mehreren Tagen konnte kein vollständiger Umsatz des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes beobachtet werden. Eine Erhöhung der Konzentration auf 4 Äquivalente des jeweiligen Dinitrils führte zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie zum vollständigen Verbrauch von **16**. Nach Beendigung der Reaktion konnten in der Reaktionslösung zwei phosphorhaltige Produkte nachgewiesen werden (Schema 24).^[7]

Die ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe zeigten Resonanzen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungen, wie sie auch in den 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexen **57-60** bzw. **61**^[2] beobachtet wurden. Ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 8 angegeben. Hierbei zeigen die Komplexe **67** und **68** einen kleinen Tieffeldschieft von 1-2 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum sowie eine etwas größere Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante als die Komplexe **69** und **70**. Dieses kann auf den elektronenziehenden Einfluss der Cyanogruppe am Arylsubstituenten zurückgeführt werden. Die ¹³C-NMR-Resonanzen sowie die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich von 2*H*-1,4,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexen.

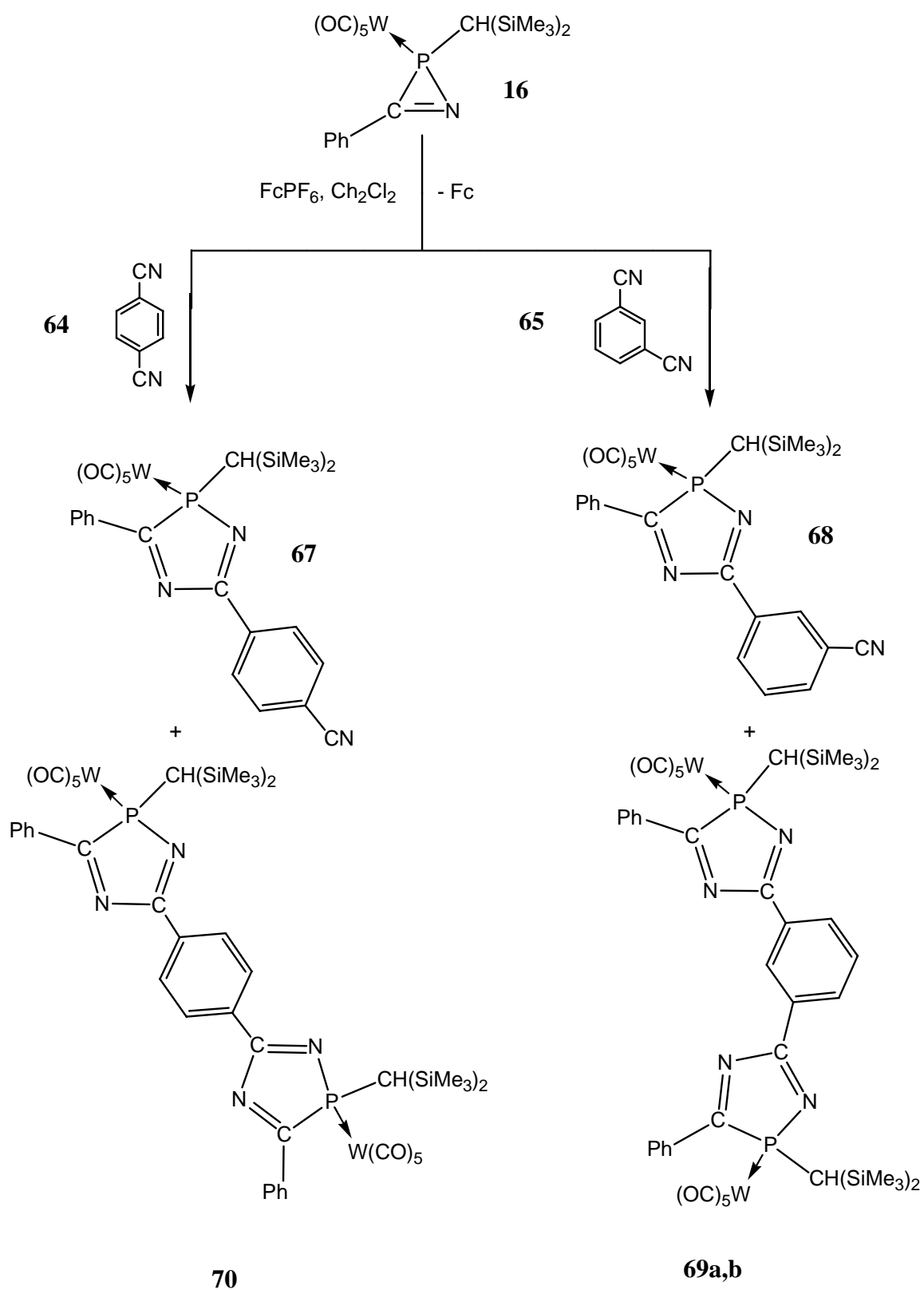
Die Komplexe **69** und **70** sollten jeweils in zwei diastereomeren Formen vorliegen, da der 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** als Racemat synthetisiert wurde. Daher erwartet man im

^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale, beobachtet wurde jedoch nur eines. Dies könnte mit der chemisch sehr ähnlichen Umgebung der Phosphoratome begründet werden, so dass beide Signale nicht mehr getrennt aufgelöst werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **16** mit **65** konnten zwei Signale im Verhältnis von 1:1 gefunden werden (δ 112.2 und δ 112.4), bei denen es sich um die Resonanzen der beiden Diastereomere **69a,b** handeln sollte. Ausgewählte NMR-Daten der Komplexe **67** – **70** sowie **61** sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8. Ausgewählte NMR-Daten der 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexen **67**-**70**.

	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ($^1\text{J}_{\text{P,W}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ [ppm] ($^{[1+4]}\text{J}_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ [ppm] ($^{[2+3]}\text{J}_{\text{P,C}}$) [Hz]
67	114.1 (231.4)	196.2 (23.9)	167.1 (4.1)
68	113.4 (230.2)	197.6 (22.3)	167.5 (4.1)
69a	112.2 (228.8)	198.5 (22.1)	168.7 (4.1)
69b	112.4 (228.2)	200.1 (22.0)	#
70	112.6 (227.7)	198.3 (22.4)	168.7 (4.6)
61 ^[2]	110.6 (227.8)	198.5 (22.3)	169.5 (5.1)

Signale nicht aufgelöst



Bemerkenswert am Reaktionsverlauf ist, dass trotz des Überschusses der entsprechenden Nitrilkomponente das doppelte Insertionsprodukt bevorzugt gebildet wird (Produktverhältnis in beiden Fällen ca. 2:1). Dieses kann durch eine „Umpolung“ der zweiten Cyanogruppe nach der ersten Insertionsreaktion erklärt werden. Der erste Insertionsschritt ist dabei deutlich langsamer als der zweite Insertionsschritt, da die C-N-Dreifachbindung durch die zweite Cyanofunktion elektronisch deaktiviert ist. Der nach der Insertion in die P-N-Bindung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes gebildete Diazaphospholsubstituent begünstigt durch seinen elektronischen Einfluss jedoch die zweite Insertionsreaktion gegenüber der erneuten Insertion an einem bisher unreaktierten Dicyanobenzolmolekül, wodurch die Bildung der doppelt substituierten Produkte **69a,b** und **70** als Hauptprodukte erklärt werden kann.

Die von H. Wilkens durchgeführte thermisch induzierte Ringöffnung von **16** in Gegenwart von 1,4-Dicyanobenzol (**64**) führte im Gegensatz zur katalytisch induzierten Ringerweiterung selbst bei einem Unterschuss an **64** zu einer signifikanten Menge an Komplex **71** (Abbildung 10).^[8] Hierbei kann angenommen werden, dass bei der thermisch-induzierten Ringöffnung elektronische Einflüsse aufgrund der drastischeren Reaktionsbedingungen nicht so stark ins Gewicht fallen.

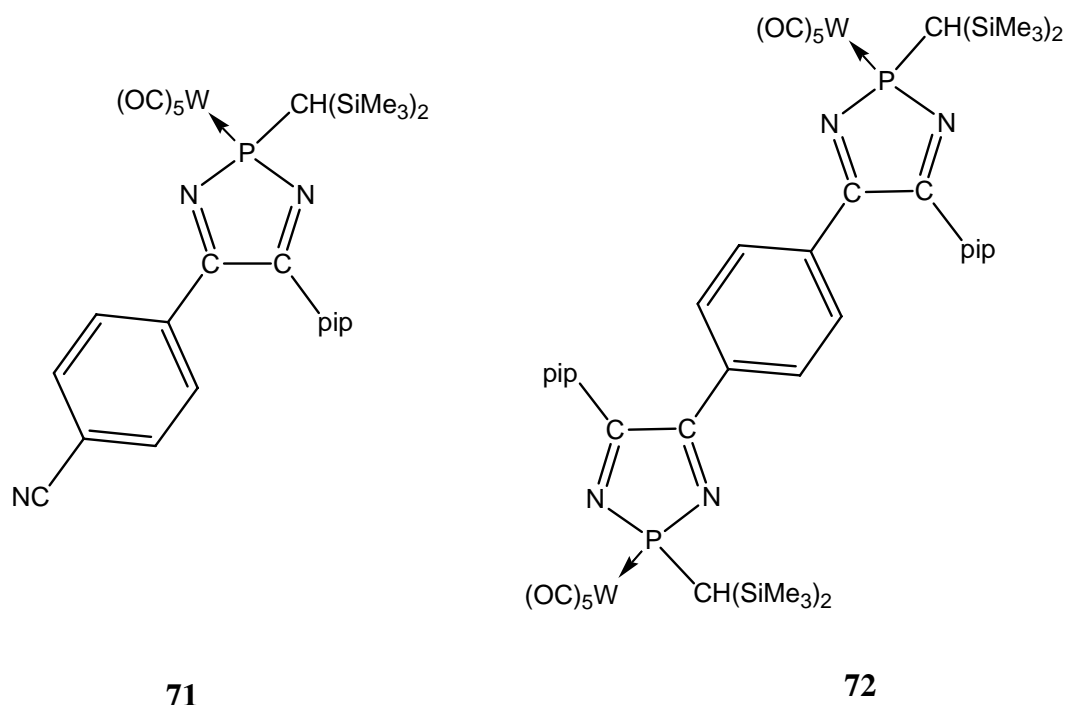
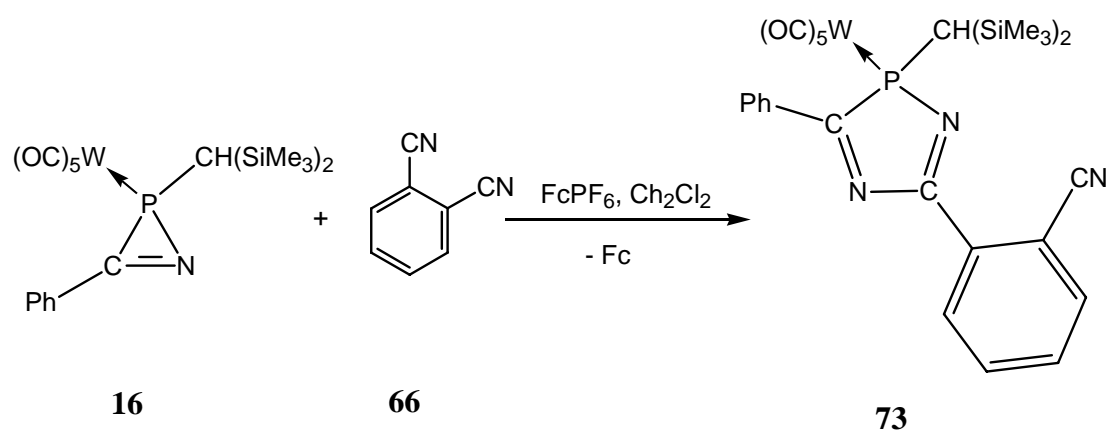


Abbildung 10. Produkte der thermisch-induzierten Ringöffnung von **16** mit **64**.

3.1.2.2. Umsetzung von **16** mit 1,2-Dicyanobenzol

Die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit 1,2-Dicyanobenzol (**66**) zeigte wie auch die in Kap. 3.1.2.1. diskutierten Reaktionen eine ähnlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit den Insertionsreaktionen von z. B. Hetarylnitrilen. Im Gegensatz zu 1,3- bzw. 1,4-Dicyanobenzol werden hier keine 2 Reaktionsprodukte im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Es wird lediglich ein Produkt bei δ 113 ppm gebildet, welches sich aufgrund der spektroskopischen Daten dem 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **73** zuordnen lässt (Schema 25).



Schema 25. Insertion von 1,2-Dicyanobenzol.

Das Nichtauftreten der Zweitinsertion kann in diesem Falle möglicherweise auf sterische Gründe zurückgeführt werden, da der Substituent am Phosphoratom sowie das Pentacarbonyl-Wolfram-Fragment einen großen Raumanpruch haben. Die ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von **73** sind denen von **69a,b** und **70** sehr ähnlich (Tabelle 9).

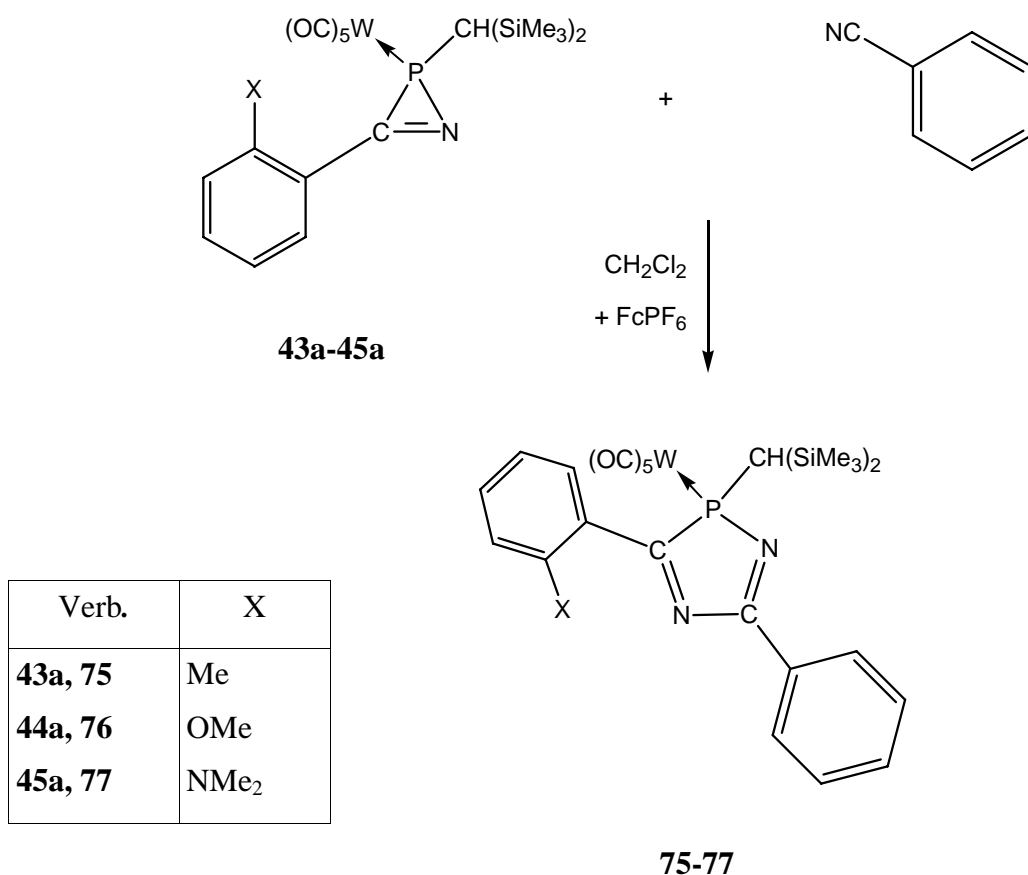
Tabelle 9. Ausgewählte NMR-Daten von **73** (CDCl₃).

	δ(³¹ P) [ppm] (¹ J _{P,W}) [Hz]	δ(¹³ C ³) [ppm] (^[1+4] J _{P,C}) [Hz]	δ(¹³ C ⁵) [ppm] (^[2+3] J _{P,C}) [Hz]
73	114.2 (230.4)	196.5 (24.5)	165.7 (3.7)

Die Reaktion ist im Gegensatz zu den 1,3- und 1,4-Dicyanobenzol deutlich verlangsamt und die Ausbeute mit ca. 15% deutlich geringer.

3.1.3. Insertion von Benzonitril in die *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe 43a-45a.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die neuartigen *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **43a-45a** dargestellt. Die Ringerweiterungsreaktionen dieser funktionalisierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe wurden exemplarisch am Einschub von Benzonitril untersucht.^[9] Die Umsetzung der 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe **43a-45a** in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat und 2 Äquivalenten Benzonitril führte jeweils zu den entsprechenden 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexen **75-77** (Schema 26). Diese konnten anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden. Dass es sich dabei um die in Schema 26 angegebenen Regioisomere handelt, konnte anhand der charakteristischen Protonenresonanzen der Phenylgruppe nachgewiesen werden. Diese zeigen nahezu identische Kopplungen und Verschiebungen wie in den Komplexen **57 - 60**



Schema 26. Insertion von Benzonitril in die *P,N*-Bindung der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a**.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ringerweiterungsreaktion nahm dabei von **43a** zu **45a** drastisch ab, wobei die Umsetzung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **43a** eine ähnliche Reaktionszeit in Anspruch nahm wie die Reaktion von **16** mit Benzonitril in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat. Die Reaktionszeiten der einzelnen Reaktionen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10. Reaktionszeiten der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **16** und **36a-38a** mit Benzonitril in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat.

2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplex	16	43a	44a	45a
Reaktionszeit [h]	0.8	1	12	120*

*Abbruch der Reaktion bei ca. 20% Umsatz.

Bei der Reaktion des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **45a** mit nur 2 Äquivalenten Benzonitril konnte jedoch fast keine Umsetzung beobachtet werden, so dass die Reaktion in reinem Benzonitril wiederholt wurde. Hierbei konnte im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein reaktives Intermediat festgestellt werden (δ 186.5, $^1J(W,P) = 305.5$ Hz), welches jedoch nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Die Reaktion in reinem Benzonitril verlief sehr langsam und wurde nach 5 Tagen abgebrochen, wobei ca. 20% von **45a** umgesetzt waren. Diese Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit korrespondiert mit der von Gutmann et al. eingeführten „Donizität“ einer Methylgruppe (**43a**) über eine Methoxygruppe (**34a**) bis zu Dimethylaminogruppe in **45a**.^[10]

Dieser Begriff beschreibt die Stärke einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem Donormolekül und einem Referenzakzeptor. Da diese Werte jedoch für jeden Akzeptor bestimmt werden müssten, ist eine direkte Übertragung der Zahlenwerte auf den vorliegenden Fall nicht sinnvoll. Dennoch können diese Werte für eine qualitative Deutung der vorliegenden Befunde herangezogen werden.

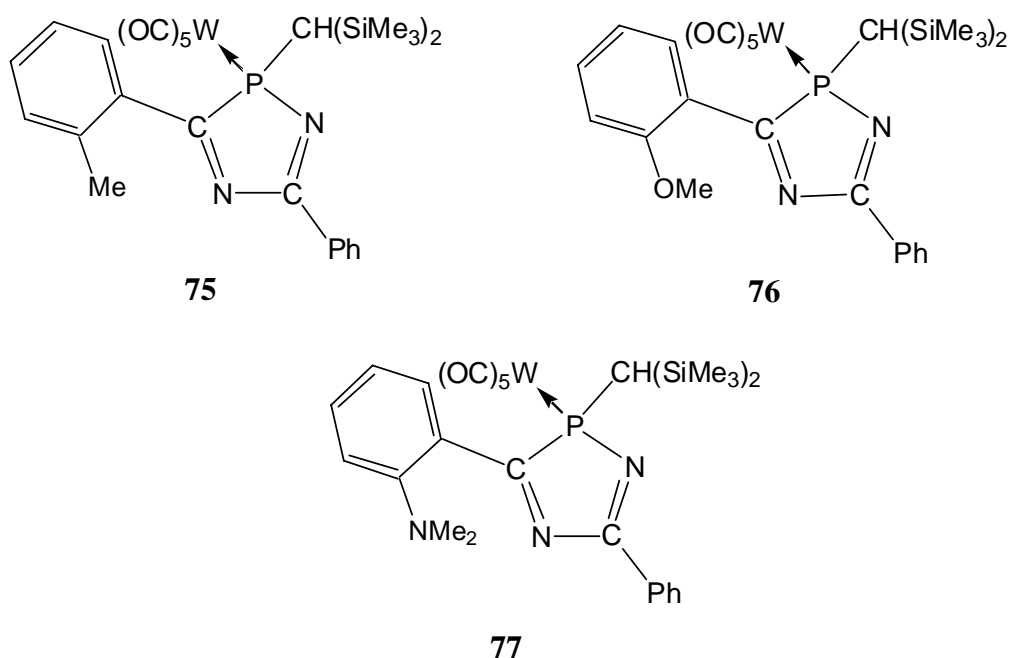


Abbildung 11. 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe **75-77**.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **75-77** liegen mit Werten von 111-115 ppm im erwarteten Bereich für 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe, wobei die Komplexe **75** und **77** im Vergleich zum 3,5-diphenylsubstituierten 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61** eine leichte Verschiebung um ca. 4-5 ppm zu tieferem Feld zeigen.

Die C^3 -Kohlenstoffatome zeigen mit Resonanzen zwischen 168 und 169.5 ppm eine bemerkenswerte Unabhängigkeit vom Substituenten der Arylgruppe an C^5 . Lediglich die chemischen Verschiebungen der C^3 -Kohlenstoffatome in **75-77** zeigen eine leichte Verschiebung zu höherem Feld im Vergleich zu **61**.

Tabelle 11. Ausgewählte NMR-Daten der 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe **65-67** und **54**.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J(\text{W,P})$) [Hz]	$\delta^{13}\text{C}^3$ ($^1J(\text{P,C})$) [Hz]	$\delta^{13}\text{C}^5$ ($^{2+3}J(\text{P,C})$) [Hz]
75	115.8 (229.2)	198.3 (22.6)	169.0 (4.3)
76	111.7 (222.0)	196.5 (24.5)	168.0 (4.3)
77	114.4 (236.7)	198.2 (22.1)	169.3 (4.6)
61	110.6 (227.9)	202.3 (22.9)	169.5 (5.1)

Die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Insertion von Benzonitril in die *P,N*-Bindung der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a** kann versuchsweise mit einem intramolekularen Donor-Akzeptor-Addukt-Modell erklärt werden (Abbildung 12).

Hierbei ist einmal eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des *o*-Arylsubstituenten mit dem Phosphoratom (**XX**) oder dem Metallzentrum (**XXI**) denkbar (vergl. Kap. 4)

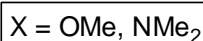
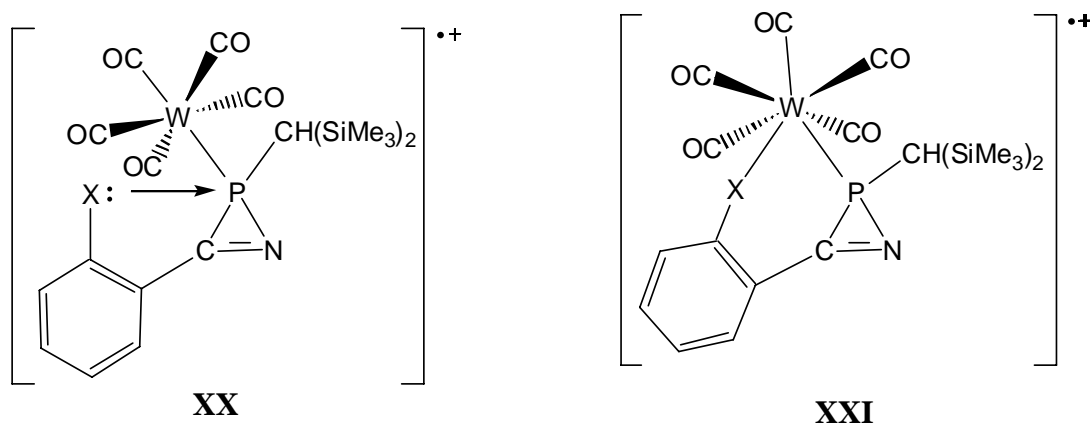


Abbildung 12. Mögliche intramolekulare Wechselwirkungen der *o*-Arylsubstituenten von **44a** und **45a**.

Im Falle von **XX** würde die Elektrophilie des Phosphoratoms und im Falle von **XXI** die Elektrophilie des Metallzentrums herabgesetzt werden und somit die Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit plausibel machen. Weiterhin wurde im Falle Reaktionen von 1*H*-Phosphirenkomplexen mit Nukleophilen die Fünffachkoordination des Phosphorzentrums angenommen, was die Annahme von **XX** im vorliegenden Fall weiter stützen würde.^[11]

3.1.4. Umsetzungen mit 2-Cyanopyridin

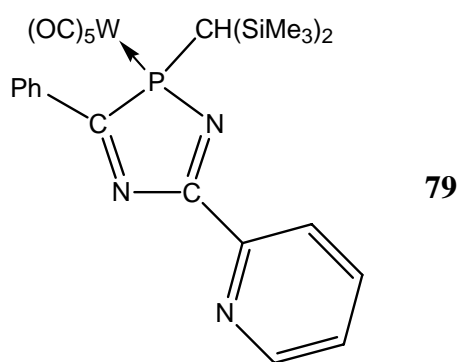
3.1.4.1. Versuchter Einschub von 2-Cyanopyridin

Die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit 2-Cyanopyridin (**78**) in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat (**52**) führte zu einem Produkt mit einer Resonanz im ³¹P-NMR-Spektrum von 123 ppm, welche keine Wolframsatelliten zeigte. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeichnete sich jedoch trotz hoher Konzentration an

16 durch ein relativ schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf, so dass nicht mit abschließender Gewissheit gesagt werden kann, ob die gebildete Verbindung ein Pentacarbonylwolframfragment trägt oder nicht.

Während der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung tief schwarz-violett. Weiterhin ist im Gegensatz zu den anderen diskutierten Insertionsreaktionen die Intensität des Signals des Hexafluorophosphats ($\delta -152$) im ^{31}P -NMR sehr groß. Alle Versuche, dieses Produkt zu isolieren, scheiterten jedoch. Anschließende Umsetzung der Reaktionslösung mit elementarem Schwefel führte zu sehr langsamer Bildung einer weiteren Verbindung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 110 ppm zeigt. Auch diese Verbindung konnte nicht isoliert werden. Die säulenchromatographische Reinigung ergab stattdessen sehr wenig eines hellgelben, kristallinen Feststoffs mit einer chemischen Verschiebung von 111.7 ppm und einer Phosphor-Wolfram-Kopplungstaste mit einem Betrag von 228.9 Hz im ^{31}P -NMR-Spektrum. Aufgrund der Phosphorverschiebung wie auch den ^{13}C -NMR-Daten kann diesem Signal der 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **79** zugeordnet werden. Ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 12. Ausgewählte NMR-Daten und mögliche Konstitution von **79**.



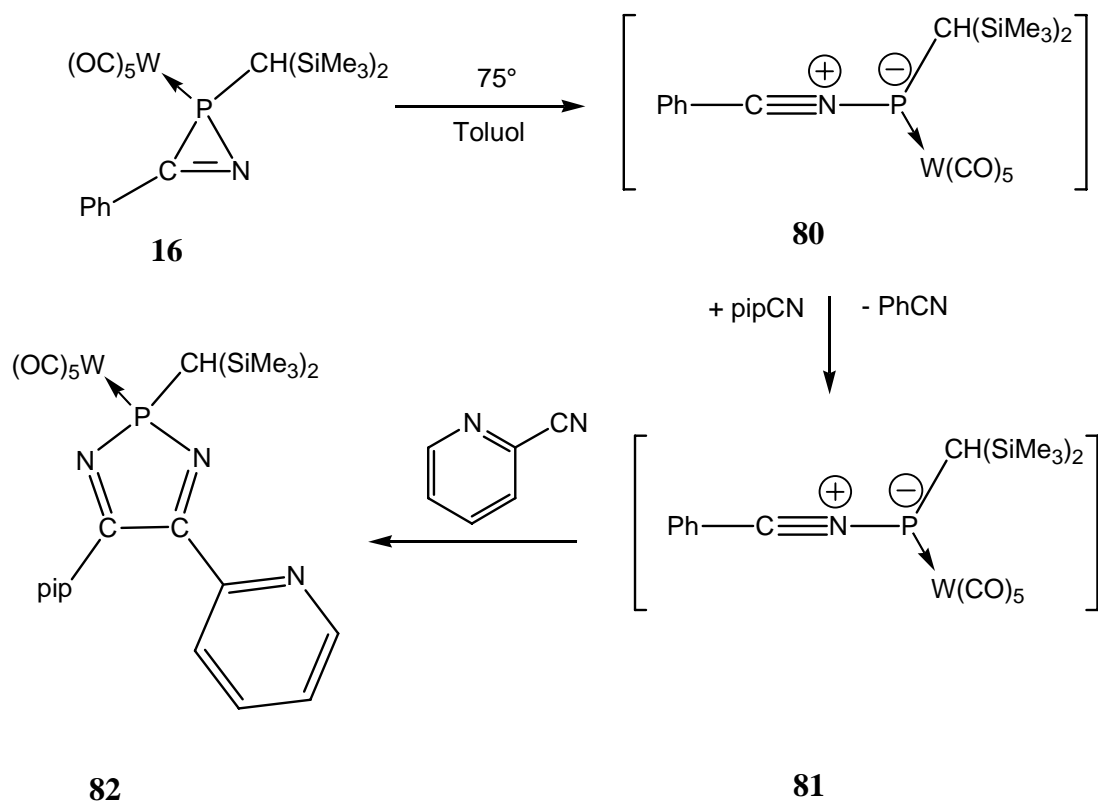
Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J(\text{W,P})$) [Hz]	$\delta^{13}\text{C}^3$ ($^1J(\text{P,C})$) [Hz]	$\delta^{13}\text{C}^5$ ($^{2+3}J(\text{P,C})$) [Hz]
79	111.7 (228.9)	196.8 (36.3)	170.1 (5.2)

Der im Gegensatz zu den anderen eingesetzten Nitrilen ungewöhnliche Reaktionsverlauf ist möglicherweise auf eine Donor-Akzeptorwechselwirkung ähnlich wie im Falle des *o*-anisylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **44a**, des Pyridinstickstoffs mit dem Phosphoratom oder dem Metallzentrum des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** zurückzuführen,

wobei die Ringerweiterung bei einem intermediären Reaktionsschritt stehen bleibt (vgl. Kap. 4)

3.1.4.2. Thermische Dreikomponentenreaktion von **16** mit 1-Piperidinonitril und 2-Cyanopyridin

Um zu testen, ob es überhaupt möglich ist, aus der Reaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit 2-Cyanopyridin einen Diazaphospholkomplex zu erzeugen, wurde eine thermisch-induzierte Ringöffnung von **16** in Gegenwart von 1-Piperidinonitril und 2-Pyridinnitril durchgeführt. So konnte mittels Transylidierung und Abfangreaktion des intermediär gebildeten Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes mit 2-Cyanopyridin (**78**) der 2*H*-1,3,2-Diazaphospholkomplex **82** rein dargestellt werden (Schema 27).^[12]

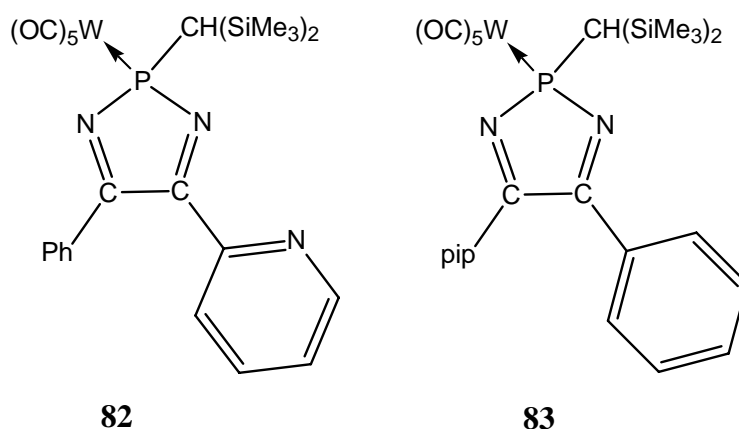


Schema 27. Darstellung von 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **82**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nur ein phosphorhaltiges Produkt mit einer Verschiebung bei 148.6 ppm und einer Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante von 256.7 Hz. Aufgrund der ¹³C-NMR-Daten, massenspektrometrischen Untersuchungen und der

Elementaranalyse konnte die Konstitution des 2*H*-1,3,2-Diazaphospholkomplex **82** eindeutig belegt werden. Die ^{31}P -NMR-Daten von **82** zeigten sehr große Ähnlichkeit zum 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **83**. Ausgewählte NMR-Daten von **82** und **83** sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 13. Ausgewählte NMR-Daten von **82** und **83**.



	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ($^1J_{\text{P,W}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ [ppm] ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ [ppm] ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^{\text{i-Ar}})$ ($^3J_{\text{P,C}}$) [Hz]
82	148.6 (256.7)	160.4 (7.9)	163.2 #	154.7 (25.3)
83 ^[2]	149.8 (257.1)	162.4 (9.4)	165.0 (2.5)	135.9 (22.4)

Kopplung nicht aufgelöst

3.1.4.2.1. Diskussion der Röntgenstruktur von **82**

Der Komplex **82** zeigt, analog zu 2,2'-Bipyridinderivaten^[13] oder auch Pyrazolylpyridinderivaten^[14], eine α,α' -Diiminogruppierung, was einen Einsatz von **82** als 2-zähligen Chelatliganden perspektivisch interessant macht.

Die Molekülstruktur von **82** zeigt - ähnlich wie **83** - dass die jeweiligen Arylsubstituenten nicht koplanar zum 5-gliedrigen Heterocyclus sind. Im ersten Fall wird ein Interplanarwinkel von 40° beobachtet. Dagegen zeigen 2,2'-Bipyridin oder auch verschiedene Pyrazolylpyridinderivate eine koplanare Anordnung bzw. nur eine geringe Abweichung von der Koplanarität.

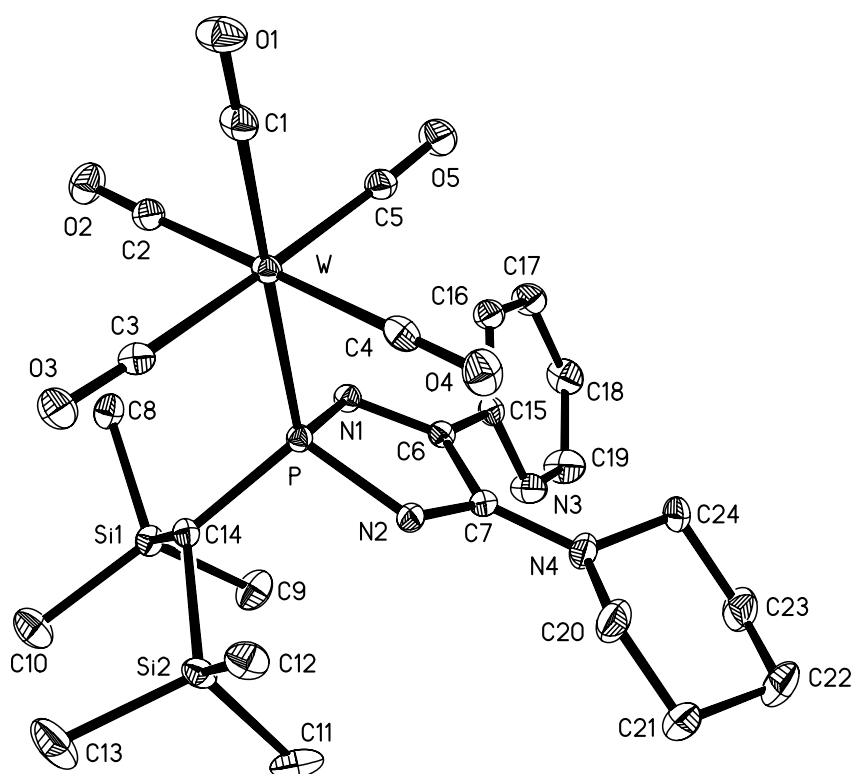


Abbildung 13. Molekülstruktur von **82** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-W 2.4916(5), P-N(1) 1.7387(16), P-N(2) 1.6842(16), N(1)-C(6) 1.292(2), N(2)-C(7) 1.300(2), C(6)-C(7) 1.537(3); N(1)-P-N(2) 96.49(8), N(1)-P-W 111.28(13), N2-P-W 114.09(12).

Der C-C-Bindungsabstand zwischen dem 2*H*-1,3,2-Diazaphospholring und dem Pyridinring ist jedoch mit 1.468(3) Å etwas kürzer als in 2,2'-Bipyridin (1.493 Å^[15]), wohingegen sie mit den Werten der entsprechenden C-C-Bindung in 2-Pyrazolylpyridin(1.472 Å) gut übereinstimmt.^[16]

¹ R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3997.

² H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1542.

³ C. Neumann, R. Streubel, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁴ A. Schmidpeter, R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, F. Steinmüller, C. Spindler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1990**, 49/50, 349.

-
- ⁵ K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1986**, 28, 289.
- ⁶ J. C. Tebby, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC Press **1991**, Boca Raton, Florida.
- ⁷ R. Streubel, H. Wilkens, C. Neumann, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **2002**, 177, 1563.
- ⁸ H. Wilkens, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 2000.
- ⁹ C. Neumann, E. Ionescu, U. Schiemann, M. Schlenker, M. Bode, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 253.
- ¹⁰ V. Gutmann, R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 263.
- ¹¹ F. Mathey, M. Regitz, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Pergamon, Oxford, **1996**, Vol. 1A, S. 277.
- ¹² R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227, 175.
- ¹³ C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem Rev.* **2000**, 100, 3553.
- ¹⁴ Y. Luo, P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.* **1999**, 46, 319.
- ¹⁵ M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4945.
- ¹⁶ K. Singh, J. R. Long, P. Stavrapoulus, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2942.

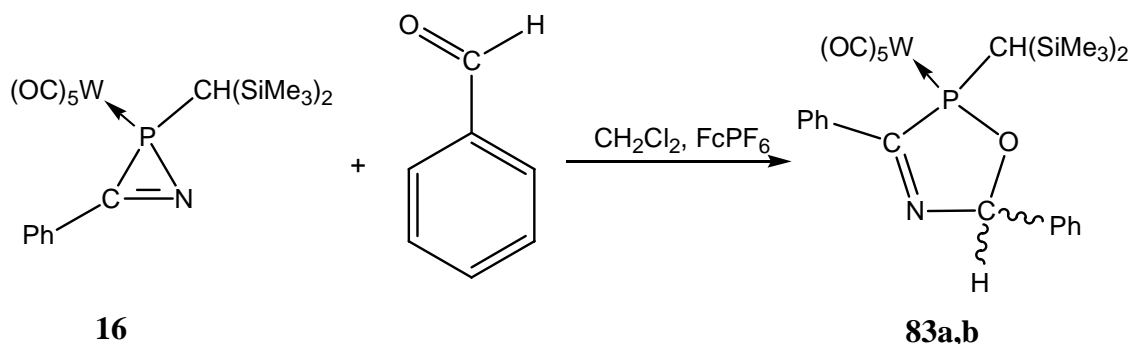
3.2. Insertionen von Aldehyden und Ketonen

Untersuchungen von H. Wilkens hatten gezeigt, dass nicht nur Nitrilderivate in Gegenwart von TCNE in die P-N-Bindung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen insertiert werden können, sondern auch organische Carbonylverbindungen, wie beispielsweise Aldehyde (z. B. Benzaldehyd) und Ketone (z. B. Cyclohexanon, Aceton).^[1] Hierbei wurden entsprechende Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexe gebildet, welche vorher nicht durch die thermisch induzierte Ringöffnung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen dargestellt werden konnten.

Im Gegensatz zum Kohlenstoffatom der Nitrilfunktionalität ist derselbige in Aldehyden sowie in Ketonen (sofern diese unsymmetrisch substituiert sind) jedoch prochiral. Da der eingesetzte 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **16**^[2] in der vorliegenden Arbeit als Racemat eingesetzt wurde, ist in solchen Fällen die Bildung von diastereomeren Produkten zu erwarten.

3.2.1. Einschub von Benzaldehyd

Die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit Benzaldehyd in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat (**52**) führte zu Bildung von zwei Produkten in einem Verhältnis von 9:1, d. h. es wurde bevorzugt das SS,RR-konfigurierte Diastereomer **84a** gebildet. Das RS,SR-konfigurierte Diastereomer **84b** entstand nur zu einem Anteil von ca. 10% (vergl. Kap. 3.2.1.1.). Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren zwei Signalsätze bei 135.3 ppm (¹J_{W,P} = 280.2 Hz, Hauptprodukt) und 141.5 ppm (¹J_{W,P} = 269.4 Hz) zu beobachten.^{[3],[4]} Der ersten Resonanz kann dem Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplex **84a** zugeordnet werden; dies wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum sowie MS-Untersuchungen bestätigt. Es gelang jedoch nicht, beide Produkte mittels Tieftemperatur-säulenchromatographie zu trennen. Aufgrund der Ähnlichkeit der Daten zu **84a** kann jedoch angenommen werden, dass es sich um den diastereomeren Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplex **84b** handelt. Dies wird auch durch die geringen Abweichungen der Elementaranalysenwerte von den theoretisch Berechneten gestützt.



Schema 28. Insertion von Benzaldehyd in die *P,N*-Bindung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16**.

Ausgewählte NMR-Daten von **84a,b** sind in Tabelle 14 angegeben. Da eine Trennung der Diastereomeren durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht gelang, konnten nur einige der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **84b** zugeordnet werden.

Tabelle 14. Ausgewählte NMR-Daten von **84a,b** [ppm]

	$\delta(^{31}\text{P})$ ($^1J_{\text{P,W}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ ($^{[1+4]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)$ ($^{[1]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]
84a (SS, RR)	135.2 (280.9)	173.6 (13.3)	108.1 (6.2)	33.3 (16.8)
84b (RS, SR)	141.5 (269.4)	# #	103.9 #	31.2 (28.3)

Signal-Rauschverhältnis zu schlecht bzw. nicht aufgelöst.

Vergleicht man die NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Diastereomere, so fällt auf, dass im ^{31}P -NMR-Spektrum der Phosphorkern in **84b** eine Entschirmung im Vergleich zu **84a** erfährt. Die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante zeigt einen um ungefähr 10 Hz kleineren Betrag. In den ^{13}C -NMR-Spektren von **84a,b** wird eine Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Resonanzen der endo- und exocyclischen Kohlenstoffatome zwischen dem SS,RR- und dem RS,SR-Diastereomer von 2-4 ppm beobachtet. Somit ist die Abweichung der NMR-Verschiebungen der beiden Diastereomere untereinander deutlich größer als die bei den von H. Wilkens dargestellten regioisomeren Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen, wie z. B. **85a,b** (s. Abbildung 15).^[1]

Weiterhin zeigt sich eine deutliche Entschirmung der Ringkohlenstoffatome im Vergleich zu **85a,b** und **77**, vor allem die Resonanz des sp^3 -Ringkohlenstoffatoms in **84a,b** zeigt eine

Tiefeldverschiebung von nahezu 20 ppm. Die Resonanz des sp^2 -Ringkohlenstoffatoms zeigt mit 173.6 ppm eine Tiefeldverschiebung von ca. 10 ppm, liegt aber im charakteristischen Bereich für Kohlenstoffatome in einer Imin-Struktur.^[5]

Das Proton am C^2 -Ringkohlenstoffatom des Heterocyclus von **84a** zeigt eine Verschiebung bei tiefem Feld mit einer Resonanz bei 7.09 ppm als breites Singulett. Eine Kopplung zum Phosphoratom wird nicht beobachtet. Auffällig ist hier der deutliche Unterschied zu den Komplexen **85a,b** und **86**, die Resonanzen für das entsprechende Proton (am C^5 -Ringkohlenstoff) bei 4.60-4.80 ppm zeigen.^[1] Die stärkere Entschirmung in Komplex **84a** kann durch die zwei elektronenziehenden Atome (Stickstoff und Sauerstoff) neben dem C^2 -Ringkohlenstoffatom des Heterocyclus erklärt werden. In den Komplexen **85a,b** und **86** befinden sich am C^5 -Kohlenstoff lediglich Phosphor und Sauerstoff in direkter Nachbarschaft.

Weiterhin weisen die Heterocyclenkomplexe **85a,b** ^{31}P -Resonanzen mit einer deutlichen Verschiebung zu tieferem Feld ($\delta \cong 200$) und größere Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten ($J_{\text{P,W}} \cong 305 \text{ Hz}$) auf.^[6] Dieses ist auf die direkte Nachbarschaft von zwei elektronegativen Atomen am Phosphoratom zurückzuführen, die eine Entschirmung des Phosphorkerns hervorrufen.

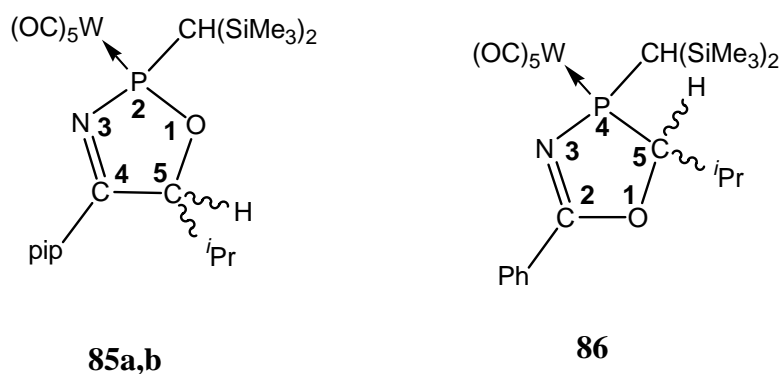


Abbildung 14. Δ^3 -1,3,2- und Δ^2 -1,3,4-Oxazaphospholenkomplexe **85a,b** und **86**.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung (EI-Bedingungen) wird der sukzessive Verlust der Carbonylliganden des Pentacarbonylwolframfragmentes, aber keine Ringfragmentierung beobachtet (vergl. auch Kap. 3.1.1). Im Gegensatz dazu zeigen die von H. Wilkens synthetisierten regioisomeren Δ^3 -1,3,4- und Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholenkomplexe **85a,b** und **86**^[1] überwiegend die Extrusion einer Nitrileinheit, was durch Nachweis der Radikalkationen der entsprechenden Nitrileinheiten belegt wurde.^[1]

3.2.1.1 Diskussion der Molekülstruktur von **84a,b**.

Die Molekülstruktur von **84a** zeigt, dass der Komplex in der relativen SS-Konfiguration vorliegt. Die Struktur wies jedoch eine zweite Hauptlage auf, die dem RS-Diastereomer zugeordnet werden kann. Beide unabhängigen Moleküle liegen in einem Verhältnis von 88% (SS) zu 12% (RS) in der Elementarzelle vor. Aufgrund dieser Fehlordnung gelang es jedoch nur, die Bindungswinkel- und Längen des SS-Diastereomers zu bestimmen.

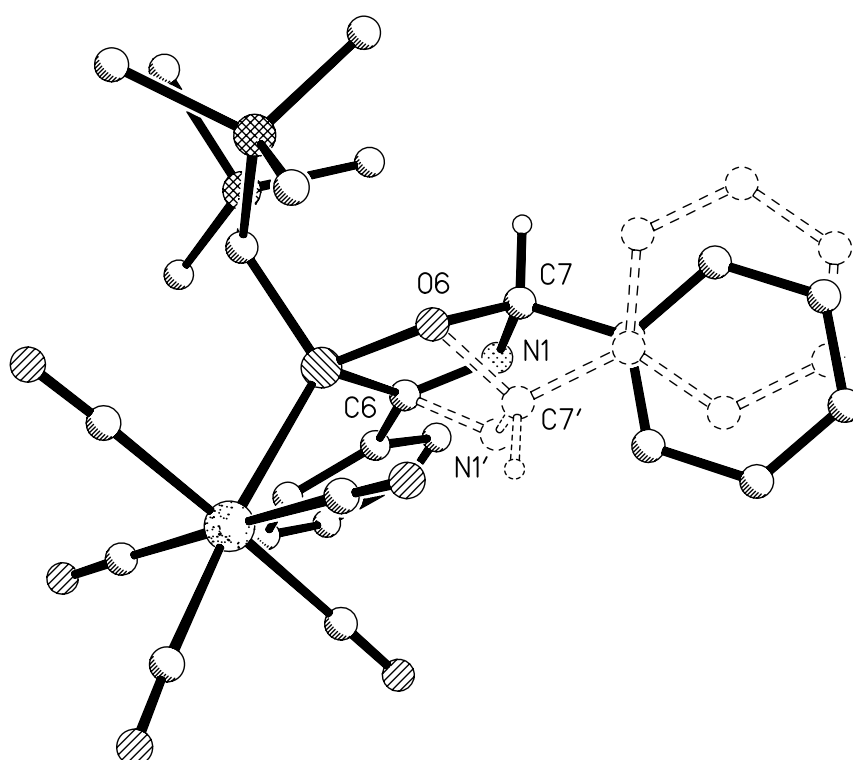


Abbildung 15. Komplex **84a** (Kugel-Strich-Modell) mit den 2 Hauptlagen (fettgezeichnet [90 %] und gestrichelt [10 %]).

Die Struktur zeigt, dass das Fünfringsystem in **84a** annähernd planar ist (durchschnittliche Abweichung 0.07Å).

Im Unterschied zu **84a** ist der Heterocyclus in **84b** nicht mehr annähernd planar sondern entlang der Achse C6-O6 gefaltet. Diese Faltung könnte auf sterische Gründe zurückzuführen sein, da bei einer planaren Anordnung des Oxazaphospholenringes sich die

Bis(trimethylsilyl)methylgruppe und der Phenylring an Kohlenstoff C⁷ sich deutlich näher stehen würden.

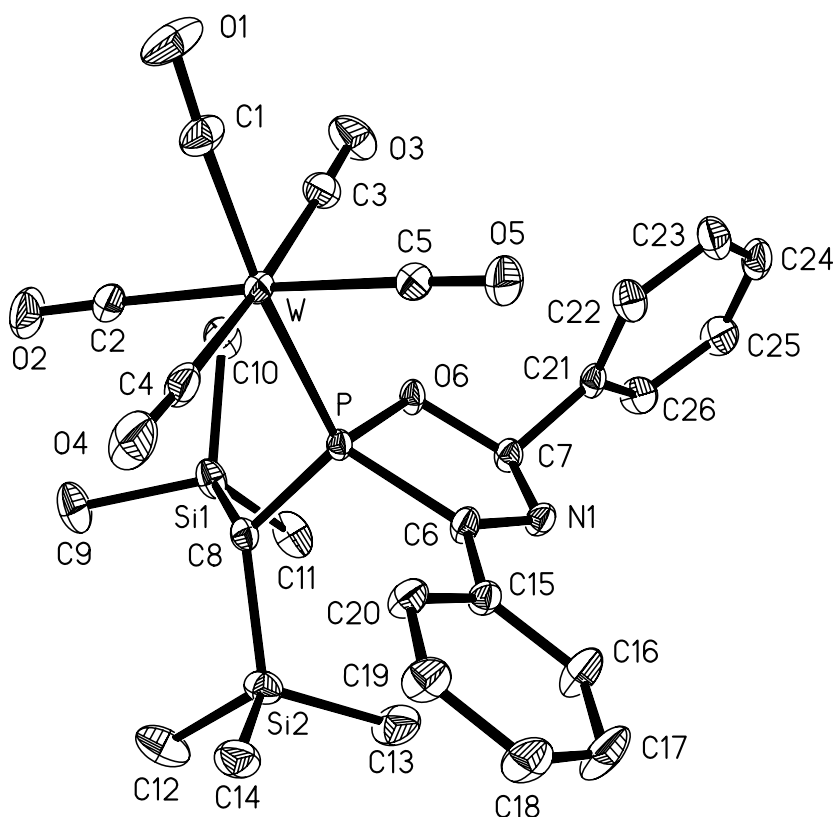
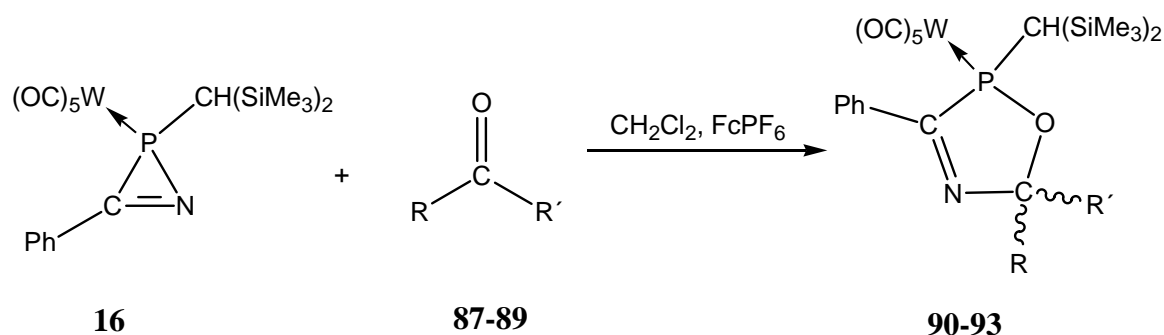


Abbildung 16. Molekülstruktur von **84a** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-P 2.5209(6), P-O(6) 1.6309(17), O(6)-C(7) 1.465(3), N-C(7) 1.454(3), N-C(6) 1.273(3), P-C(6), O(6)-P-C(6) 88.92(9).

3.2.2. Einschub von Ketonen

Die Reaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit Aceton (**87**), Diethylketon (**88**) bzw. Cyclohexanon (**89**) führte in allen Fällen zu Produkten mit ³¹P-NMR-Resonanzen im Bereich von 134-136 ppm und Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten von 273-280 Hz als die einzigen phosphorhaltigen Produkte der jeweiligen Reaktion (Schema 29). Diese Verschiebungen lassen sich den Δ³-1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen **90-92** zuordnen. Bei

diesen Reaktionen war interessant, dass eine signifikante Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem sterischen Anspruch der organischen Reste am Carbonylkohlenstoffatom beobachtet wurde. Während im Falle von Aceton und Cyclohexanon ein vollständiger Umsatz von **16** innerhalb von 1-2 Stunden beobachtet wurde, dauerte die Reaktion im Falle des Diethylketons 5 Tage. Der Einsatz von Acetophenon führte zur Bildung von 2 diastereomeren Komplexen, die aufgrund ihrer ^{31}P -NMR-Daten den entsprechenden Δ^3 -1,3,5-Oxazaphosphenenkomplexen **93a,b** zugeordnet werden können. Eine Trennung und Reinigung gelang jedoch nicht, da aufgrund der langen Reaktionszeit (> 7d) eine Reihe von nicht identifizierten Nebenprodukten gebildet wurde, die sich durch säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung nicht von den Δ^3 -1,3,5-Oxazaphosphenenkomplexen **93a,b** abtrennen ließen. Im Falle von Benzophenon konnte keine Einschubreaktion in die P-N-Bindung von **16** beobachtet werden.



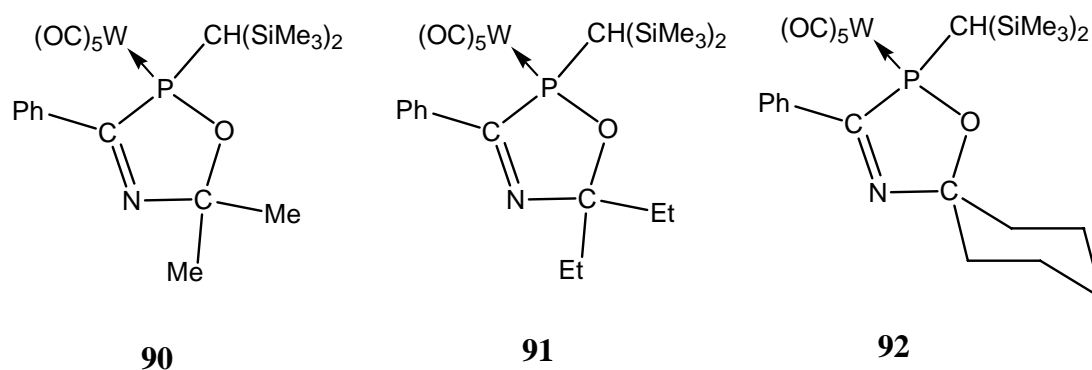
Verb.	R	R'
87, 90	Me	Me
88, 91	Et	Et
89, 92	(CH ₂) ₅	---
93a,b	Me	Ph

Schema 29. Insertion der Ketone **87-89** in die P,N-Bindung von **16**.

In Tabelle 15 sind ausgewählte NMR-Daten der Komplexe **90-92** angegeben. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen der Ringkohlenstoffatome sowie die Beträge der Kopplungskonstanten sind denen von **84a,b** sehr ähnlich. Lediglich die C⁵-Kohlenstoff-Atome zeigen im Falle von **90** und **91** einen Tieffeldshift von 10 ppm, was auf den Alkylrest zurückzuführen ist. Die spirocyclische Verbindung **92** zeigt hier im

Vergleich zu **84a,b**. nur eine Abweichung von 5 ppm Auch der Betrag der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante ist ca. 7 Hz kleiner als in **90** und **91**.

Tabelle 15. Ausgewählte NMR-Daten der Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexe **90-92** und Oxazaphospholen **94** [ppm, CDCl₃]



	$\delta(^{31}\text{P})$ ($^1J_{\text{P,W}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ ($^{[1+4]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]
90	135.4 (280.4)	170.2 (15.6)	117.3 (4.3)
91	135.2 (279.5)	170.1 (15.2)	118.6 (5.7)
92	136.4 (273.4)	169.7 (15.4)	113.1 (§)
94 ^[7]	-41.6 (n/a)	162.3 (110.0)	96.4 (#)

(#) Kopplung nicht aufgelöst

Das Oxazaphospholenderivat **94**^[7] (siehe Abbildung 17) zeigt im Gegensatz zu den Komplexen **90** bis **92** eine Verschiebung von -41.6 ppm im ^{31}P -NMR, was auf die stark unterschiedliche Bindungssituation des Phosphoratoms in **94** zurückzuführen ist. Im Falle von **94** liegt ein Phosphoran vor, was zu einer deutlich stärkeren magnetischen Abschirmung des Phosphorkerns und damit zu einer Tieffeldverschiebung der Resonanz des Phosphorkerns im ^{31}P -NMR-Spektrum führt. Resonanzen im Bereich von $+20$ bis -90 ppm sind charakteristisch für Phosphorane.^[8] Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome des 5-gliedrigen Heterocyclus zeigen jedoch ähnliche Werte (δ 162.3 bzw. δ 96.4) wie in den Oxazaphospholenkomplexen **90-92**. Lediglich der Betrag der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung des C^3 -Ringkohlenstoffs mit 110 Hertz ist deutlich größer als in **90-92**, was ebenfalls durch die Kopplung mit dem Phosphor(V)-Zentrum zu erklären ist.

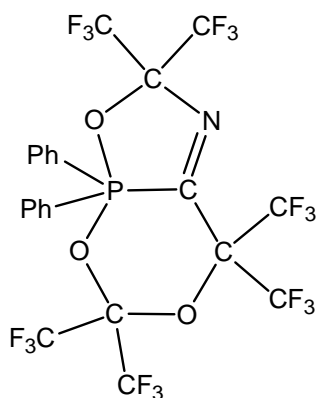


Abbildung 17. Oxazaphospholen **94**.^[7]

3.2.2.1 Diskussion der Molekülstrukturen von **90** und **92**.

Es gelang, Einkristalle von **90** und **92** zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildungen 19, 20).

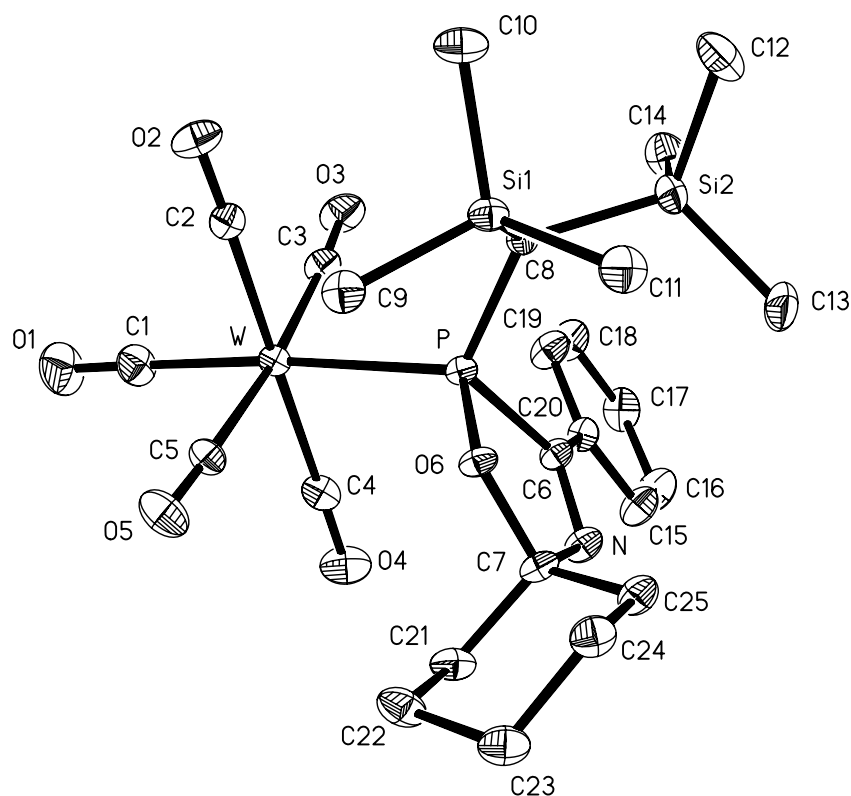


Abbildung 19. Molekülstruktur von **92** im Kristall. (Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: W-P 2.4987(5), P-O(6) 1.6410(13), O(6)-C(7) 1.457(2), C(7)-N(1) 1.447(3), P-C(6) 1.878(2), O(6)-P-C(6) 88.13(8).

Die Bindungsparameter des jeweiligen heterocyclischen Systems von **90** und **92** sind nahezu identisch. Beide Ringsysteme sind annähernd planar (Abweichungen 0.05 Å und 0.06 Å). Auch zu Komplex **84a** (siehe Abbildung 3) sind keine signifikanten Abweichungen bei den Bindungsparametern des Heterocyclus festzustellen.

Im Vergleich zu dem von Roesky et al. dargestellten bicyclischen Oxazaphospholen **94** (Abbildung 6)^[7] zeigen die Komplexe **90** und **92** sehr ähnliche Phosphor-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände im Ringsystem (Tabelle 16).

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **84a**, **90**, **92** und **94**.*

	P-O1	O1-C2	C2-N3	N3-C4	C4-P
84a	164.1	145.7	145.7	129.5	187.8
90	162.9	146.5	145.2	127.1	187.9
92	163.1	146.5	145.4	127.3	187.7
94	173.2	137.4	145.5	125.9	188.8

* Die Nummerierung der Atome entspricht der IUPAC-Nummerierung der Ringsysteme.

Die Phosphor-Sauerstoff-Bindung in **94** ist jedoch um 10 pm länger als in den Δ^3 -1,3,5-Oxazaphosphenenkomplexen bzw. die Bindung O1-C2 um 8 pm kürzer. Dieses führt auch zu einem leicht aufgeweiteten Winkel an O1 in **94** (P-O1-C2 116.6°) im Vergleich zu ca. 114° in den Δ^3 -1,3,5-Oxazaphosphenenkomplexen **84a** und **90**, **92**.

-
- ¹ H. Wilkens, *Dissertation*, TU Braunschweig 2000.
 - ² R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115.
 - ³ C. Neumann, A. Prehn Junquera, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 6213-6220.
 - ⁴ R. Streubel, C. Neumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2495.
 - ⁵ E. Breitmeier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3. Aufl., VCH Weinheim **1989**.
 - ⁶ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1542.
 - ⁷ H. W. Roesky, V. W. Pogatzki, K. S. Dhathathreyan, A. Thiel, H. G. Schmidt, M. Dyrbusch, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2687.
 - ⁸ J. C. Tebb, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, S. 505 ff, CRC Press **1991**, Boca Raton.

3.3. Insertion von Nitril- und Carbonylverbindungen mit funktionellen Arylsubstituenten

Wie bislang illustriert, hat sich die substöchiometrisch induzierte Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen als effizienter und selektiver Zugang zu 2*H*-1,4,2-Diazaphosphol- und Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen erwiesen. Um die Funktionsselektivität der Reaktion zu untersuchen, wurden Nitril- und Carbonylverbindungen mit Hydroxyl- und Aminofunktionen verwendet. Es wurden *o*- und *p*-substituierte Derivate verwendet, um einen eventuellen Einfluss der Substituentenposition auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen.

3.3.1. Insertion von *p*-Hydroxybenzaldehyd

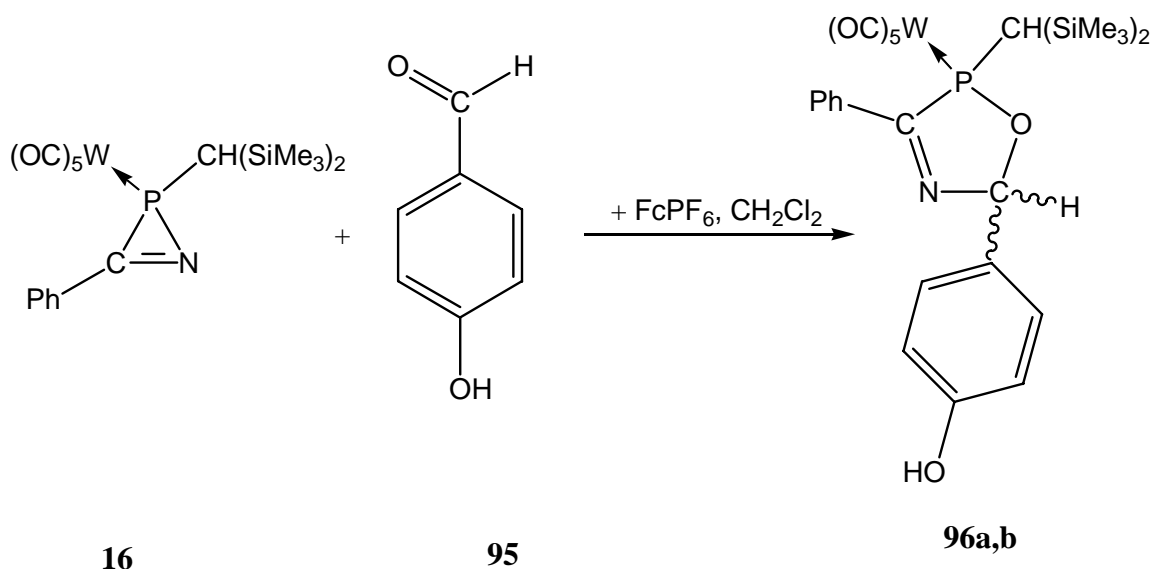
Die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **16** mit *p*-Hydroxybenzaldehyd (**95**) führte zu zwei Produkten mit Verschiebungen von 134.3 ppm ($^1J_{P,W} = 279.6$ Hz) und 141.2 ppm ($^1J_{P,W} = 268.4$ Hz) im ^{31}P -NMR-Spektrum. Aufgrund der Ähnlichkeit der Phosphorresonanzen und Kopplungskonstanten mit den diastereomeren Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen **84a,b** (aus der Einschubreaktion von Benzaldehyd) wurde den Verschiebungen die diastereomeren Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexe **96a,b** zugeordnet. Diese Konstitutionsvorschläge wurden dann durch die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sowie massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt; ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17. Ausgewählte NMR-Daten von **96a,b** [ppm, CDCl_3]

	$\delta(^{31}\text{P})$ ($^1J_{P,W}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ ($^{[1+4]}J_{P,C}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ ($^{[2+3]}J_{P,C}$) [Hz]
96a	134.3 (279.6)	173.9 (13.3)	115.3 (7.9)
96b	141.2 (268.4)	# #	# #

nicht aufgenommen.

Neben den beiden diastereomeren Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen **96a,b** konnten keine anderen phosphorhaltigen Produkte im ^{31}P -NMR der Reaktionslösung nachgewiesen werden, d.h. es fand lediglich ein Einschub der CO-Einheit der Kohlenstoff-Sauerstoffdoppelbindung in die P-N-Bindung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** statt. Eine Reaktion mit der Hydroxylgruppe des *p*-Hydroxybenzaldehydes konnte nicht festgestellt werden (Schema 30).



Schema 30. Einschubreaktion von *p*-Hydroxybenzaldehyd in die P-N-Bindung von **16**.

Diese Beobachtung ist in zweierlei Hinsicht überraschend. Zum einen hydrolysieren 2*H*-Azaphosphirenkomplexe bei Raumtemperatur langsam, so dass im Falle der Insertion von Verbindungen, die eine Hydroxylfunktion tragen, auch eine solche Reaktion zu erwarten gewesen wäre. Zum anderen fand H. Wilkens, dass bei der thermisch induzierten Ringöffnung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen und damit der intermediären Bildung von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen in Gegenwart von Abfangreagenzien mit polaren Element-Wasserstoff-Bindungen^[1] (z.B. Carbonsäuren) zu einer 1,3-Addition des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes und damit zur Bildung von Carboxylato(imino)phosphan-Wolframkomplexen, wie z. B. **97** führt. (Abbildung 20).^[2] **97** zeigt im Vergleich zu den Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen **96a,b** mit δ 154 ppm eine deutliche Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Aufgrund der relativ kurzen Reaktionszeit (verglichen mit der Hydrolyse) und den milden Reaktionsbedingungen ist somit die Ringerweiterung von **16** der bevorzugte bzw. einzige eingeschlagene Reaktionskanal.

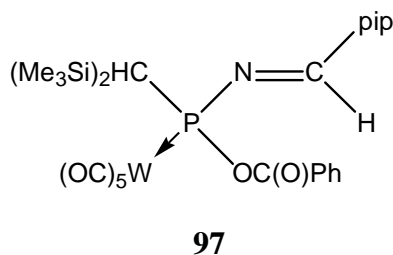


Abbildung 20. Produkt aus thermischen Ringöffnungsreaktion von **16** in Lösung in Gegenwart von Benzoesäure.^[2]

Die charakteristischen NMR-Daten von **96a,b** sind denen von **84a,b** sehr ähnlich; z. B. hat die *p*-Hydroxyphenylgruppe keinen signifikanten Einfluß auf die Phosphorverschiebungen. Lediglich die ¹³C-NMR-Resonanz des C²-Ringkohlenstoffatoms zeigt einen Tieffeldshift von ca. 8 ppm, was auf die stärker elektronenziehende Wirkung der *p*-Hydroxyphenylgruppe zurückgeführt werden kann.

Auch im Falle der Δ³-1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen **96a,b** ist die chemische Verschiebung des Protons am C²-Kohlenstoffatom des Heterocyclus verglichen mit anderen Regioisomeren dieses Ringtyps zu tieferem Feld verschoben (vergl. auch Kap. 3.2.1).

3.3.2. Insertion von funktionellen Benzonitrilderivaten

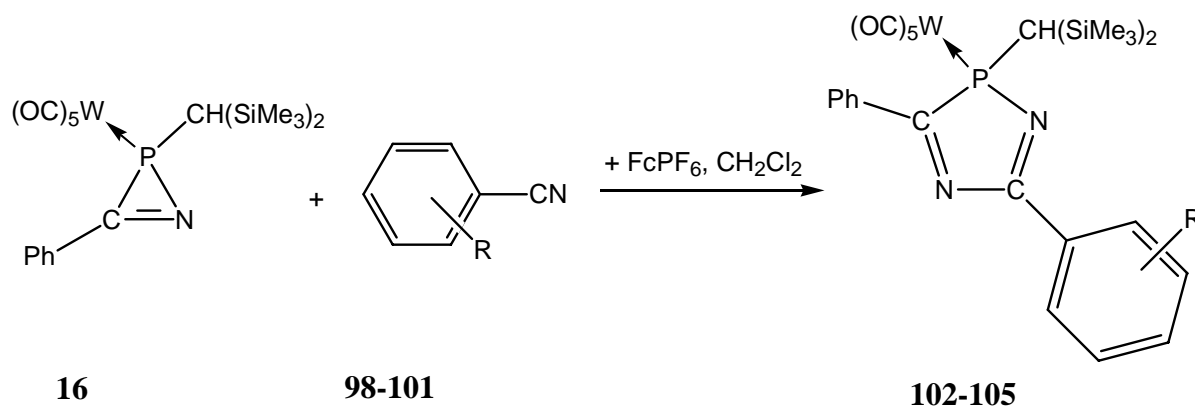
Die Reaktionen von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit *p*- bzw. *o*-hydroxy- und aminosubstituierten Benzonitrilderivaten in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat zeigten ausschließlich die Bildung der entsprechenden 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe, d. h. auch in diesen Fällen wurde keine Reaktion mit der Hydroxyl- oder Aminogruppe festgestellt (Schema 31).

Bei den Reaktionszeiten wurde keine signifikante Abhängigkeit von der Stellung der Hydroxylgruppe der Benzonitrilderivate **89** und **99** beobachtet.

Tabelle 18. Reaktionszeiten in Abhängigkeit des Substituenten und seiner Position

	OH	NH ₂
<i>para</i> -Derivat	1.5 h (98)	6 h (100)
<i>ortho</i> -Derivat	1.5 h (99)	3 h (101)

Im Falle der aminosubstituierten Benzonitrilderivate zeigte sich hingegen eine Abhängigkeit von der Position des Substituenten. Weiterhin fiel auf, dass die aminosubstituierten Verbindungen **100** und **101** deutlich langsamer reagierten als die hydroxysubstituierten Verbindungen **98** und **99**. Dieser Befund kann durch die bessere Donorfähigkeit der Aminogruppe im Vergleich zur Hydroxylgruppe gedeutet werden,^[3] indem der bessere Donor reaktive Intermediate bei der Ringerweiterung stabilisieren kann (vergl. auch Kap. 3.2 und 4.2.4)



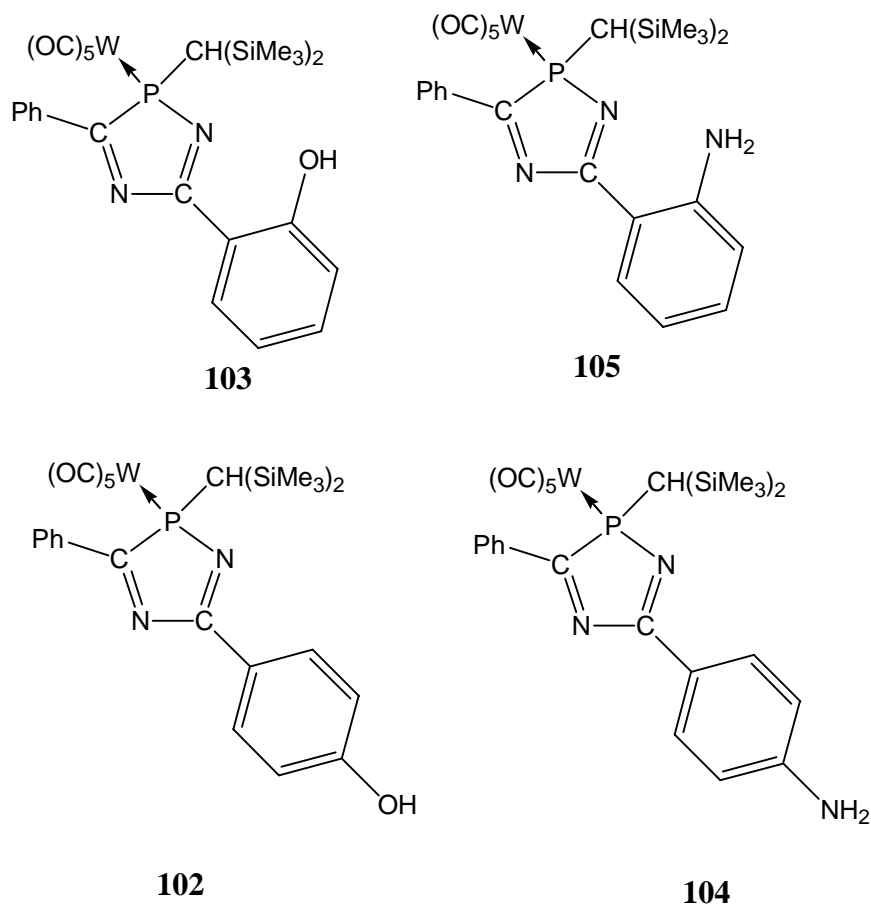
Verb.	R
98, 102	<i>p</i> -OH
99, 103	<i>o</i> -OH
100, 104	<i>p</i> -NH ₂
101, 105	<i>o</i> -NH ₂

Schema 31. Reaktion von **16** mit den funktionellen Benzonitrilderivaten **98-101** in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat

Die ³¹P-NMR-Resonanzen liegen alle bei einem Wert von ca. 110 ppm, die Beträge der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten im Bereich von 230-233 Hz und zeigen kaum Abhängigkeiten vom Substituenten bzw. seiner Position. Ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Verschiebungen besitzen große Ähnlichkeit zum diphenylsubstituierten 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61**^[4] bzw. den in Kapitel 3.1.1

beschriebenen 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexen **57-60**. In Tabelle 19 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **102** – **105** angegeben.

Tabelle 19. Ausgewählte NMR-Daten von **102-105**.



Verbindung.	$\delta(^{31}\text{P})$ ($^1J_{\text{P,W}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^3)$ ($^{[1+4]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}^5)$ ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}}$) [Hz]
102	109.8 (229.2)	198.4 (22.3)	168.9 (5.4)
103	109.8 (236.5)	197.6 (22.9)	171.4 (3.8)
104	108.1 (231.4)	198.1 (16.1)	169.1 (5.8)
105	107.9 (232.8)	198.1 (22.6)	170.4 (6.1)

Bemerkenswert ist jedoch die Abhängigkeit der Protonenresonanzen der Hydroxyl- bzw. Aminogruppe von der Position am Arylring. Hier ist in beiden Fällen ein signifikanter Tieffeldshift zu beobachten, wenn man die *p*-substituierten Verbindungen mit den *o*-substituierten vergleicht. Die jeweiligen ^1H -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 20 angegeben; die Differenz der chemischen Verschiebungen beträgt im Falle der Aminosubstituenten 2.32 ppm, im Falle der Hydroxylsubstituenten 6.77 ppm.

Tabelle 20. Chemische Verschiebungen der Hydroxyl- und Aminoprotonen von **89-92** (CDCl_3).

<i>p</i> -OH (102)	<i>o</i> -OH (103)	<i>p</i> -NH ₂ (104)	<i>o</i> -NH ₂ (105)	$\Delta\delta$
5.70	12.47	4.20	6.52	OH: 6.77
	$J_{\text{P,H}} = 2.9 \text{ Hz}$			NH ₂ : 2.32

Besonders deutlich fällt die Differenz bei den hydroxylsubstituierten Derivaten **102** und **103** auf. Hier tritt ein Tieffeldshift von fast 7 ppm für das Hydroxylproton auf. Weiterhin zeigt dieses Hydroxylproton in **103** eine Kopplung zum Phosphoratom mit einem Betrag von 2.9 Hz. Diese Beobachtung ist überraschend, da ^1J -Kopplungen von Hydroxylprotonen sehr häufig nicht zu beobachten sind. Hierbei ist vor allem von Bedeutung, dass der Protonenaustausch zwischen der Hydroxylgruppe und dem Lösungsmittel relativ langsam sein muss, was nur durch sehr reine Lösungen (vor allem säure- und wasserfrei) und geeignete Lösungsmittel (z. B. DMSO) gewährleistet ist.^[5] Weiterhin ist der Kopplungsweg des Hydroxylprotons in **103** zum nächsten koppelnden Kern (4 Bindungen zum Phenylproton, 6 Bindungen zum Phosphorkern) sehr lang.

Diese ungewöhnliche Resonanzlage und Kopplung des Hydroxylprotons von **103** könnte durch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Ringstickstoffatom in 1-Position hervorgerufen werden (Abbildung 21).

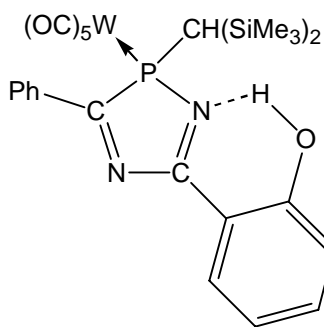


Abbildung 21. Mögliche Wasserstoffbrückenbindung in **103**.

Dadurch tritt erwartungsgemäß^[5] eine starke Entschirmung des Protons auf, im Falle von **103** ist δ 12.47. Durch den kürzeren skalaren Kopplungsweg sowie durch die herabgesetzte Austauschgeschwindigkeit des Hydroxylprotons mit dem Lösungsmittel durch die „chelartartige“ Bindung des Protons kann so die Kopplung mit dem Phosphorkern erklärt werden ($J_{P,H} = 2.9$ Hz).

Im Falle der aminoaryl-substituierten Komplexe **104** und **105** wird zwar auch eine Differenz der Resonanzen der Aminoprotonen beobachtet, jedoch fällt diese deutlich geringer aus. Dieses kann zum einen dadurch erklärt werden, dass die Aminoprotonen nicht in der Ringebene liegen und somit eine Wasserstoffbrückenbindung weniger begünstigt ist. Der Hauptgrund ist jedoch darin zu sehen, dass die Acidität von Hydroxylprotonen deutlich größer ist als die von Aminoprotonen und somit eine N-H-N-Wasserstoffbrückenbindung viel schwächer sein sollte.⁶ Hierbei können Phenol und Anilin als anschauliche Beispiele dienen. Phenol zeigt hierbei saures Verhalten, Anilin reagiert im Allgemeinen als Base. Die stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen in Phenol machen sich dadurch bemerkbar, dass der Schmelzpunkt erheblich höher ist als bei Anilin, obwohl die Molmassen vergleichbar sind.

¹ H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, 18, 5627.

² H. Wilkens, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 2000.

³ V. Gutmann, R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 263.

⁴ H. Wilkens, TCNE-Publikation bzw. daazaphosphol

⁵ Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.

⁶ J. March, M. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley Interscience New York 2001, S. 98-99.

4. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der substöchiometrisch induzierten Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen

Wie schon in Kapitel 3.1.1 beschrieben, wurde erstmalig von H. Wilkens der selektive Einschub von 1-Piperidinonitril in die P-N-Bindung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** in Gegenwart von Tetracyanoethylen beobachtet.^[1] Bemerkenswert an dieser Reaktion war neben den sehr milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur), dass substöchiometrische Mengen an Tetracyanoethylen genügten, um einen vollständigen Umsatz des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt, um neue Erkenntnisse über den Mechanismus substöchiometrisch induzierbarer Ringerweiterungen von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen zu erhalten.

4.1. Über die Rolle von Tetracyanoethylen (TCNE)

Tetracyanoethylen (TCNE)^[2] besitzt durch die vier stark elektronenziehenden Cyanogruppen an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ein sehr elektronenarmes π -System. TCNE ist ein sehr reaktives Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen^[3] und bildet als starke π -Säure farbige Donor-Akzeptor-Komplexe mit π -Basen wie Aromaten.^[4]

TCNE ist auch in der Lage, ein Elektron aufzunehmen und somit als Einelektronenoxidationsmittel zu fungieren.^[5] Hierbei wird das Tetracyanoethylen-Radikalanion sowie das Radikalkation der oxidierten Spezies gebildet. H. Wilkens schlug deshalb für eine Insertionsreaktionen einen oxidativ induzierten Elektronen-Transfer-Kettenmechanismus vor (vergl. auch Schema 33).^[6]

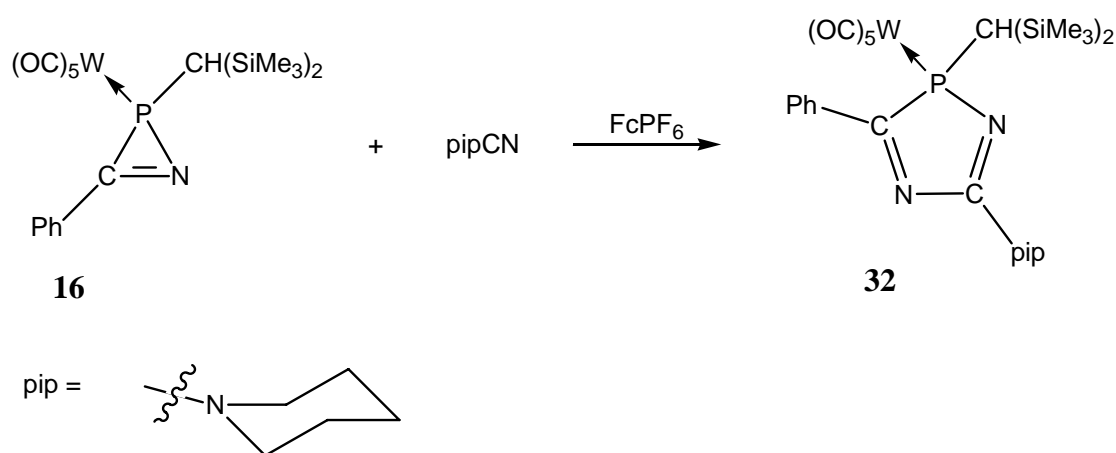
Falls die katalytisch-induzierte Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen nach einem solchen „electron chain transfer“-(ECT)-Mechanismus ablaufen sollte, so stellte sich die Frage, ob auch andere Einelektronenoxidationsmittel die selektive Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen induzieren können.

4.2. Andere Verbindungen, die die Ringerweiterung induzieren

4.2.1 Ferroceniumsalsze

Ferrocen^{[7],[8]}, welches nach dem ionischen Bindungsbeschreibungsmodell formal Eisen der Oxidationsstufe +II enthält, lässt sich mit geeigneten Oxidationsmitteln in entsprechende Eisen(III)-Verbindungen überführen,^[9] die „Ferroceniumsalsze“ genannt werden. Formal sind dies 17-Elektronenkomplexe, der unter Aufnahme eines Elektrons wieder zum Ferrocen reduziert werden und somit als Einelektronenoxidationsmittel fungieren können. Die Vorteile dieser Ferroceniumsalsze sind einmal ihre relative chemische Inertheit sowie die leichte Abtrennbarkeit des Reduktionsproduktes Ferrocen durch Sublimation oder Chromatographie. Weiterhin sind Ferroceniumsalsze im Allgemeinen luftstabil, lichtstabil, leicht zugänglich und somit gut handhabbar.

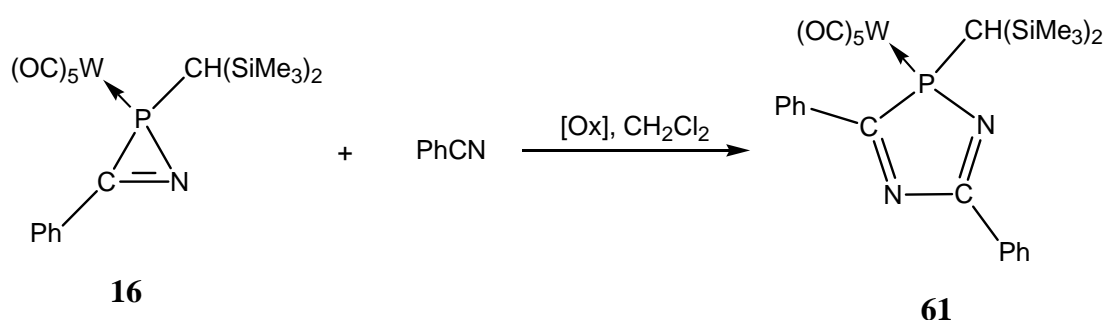
Wurde nun, wie in Kap. 3.2. schon beschrieben, die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** mit 1-Piperidinonitril anstatt in Gegenwart von TCNE mit Ferroceniumhexafluorophosphat durchgeführt, so wurde ebenfalls die Bildung des Reaktionsproduktes **32** beobachtet (Schema 32).



Schema 32. Ringerweiterungsreaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** durch Umsetzung mit 1-Piperidinonitril in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat.

4.2.2 Andere Verbindungen, die ebenfalls eine Ringerweiterung bei 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexen induzieren

Neben dem schon von H. Wilkens eingesetzten TCNE und sowie dem erstmals im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ferroceniumhexafluorophosphat wurden noch andere Verbindungen auf ihre Wirksamkeit zur Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen getestet. Als Modellreaktion wurde Umsetzung von **16** mit Benzonitril in Gegenwart verschiedener Reagenzien untersucht (Schema 33).



Schema 33. Ringerweiterung von **16** mit Benzonitril in Gegenwart verschiedener Reagenzien

4.2.3.1. Schwefel, Iod und Trimethylsilylselenyliodid

In Gegenwart von Benzonitril führten Iod und elementarer Schwefel ebenfalls zu einer Ringerweiterung von **16** und somit zum 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61**. Im Falle von Iod musste die Reaktionslösung jedoch auf 0°C gekühlt werden, um einen nahezu selektiven Reaktionsverlauf zu gewährleisten; neben dem 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61** wurde hier noch ein Nebenprodukt bei einer Resonanz von 48.1 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet. Die Natur dieses Reaktionsproduktes konnte allerdings nicht aufgeklärt werden.

Die Ringerweiterung von **16** durch Reaktion mit Schwefel in Dichlormethan verlief hingegen selektiv zum Komplex **61**, wobei jedoch die Reaktionszeit mit 6 Tagen relativ lang war.

Die Ringerweiterung von **16** durch Trimethylsilylselenyliodid in substöchiometrischen Mengen ergab ebenfalls den 2*H*-1,4,2-Azaphospholkomplex **61** (ca. 80%, abgeschätzt nach der Signalintensität im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung). Die Reaktionszeit betrug 3 Tage. Daneben wurden noch Produkte bei Resonanzen von 91 ppm, 108 ppm, 175 ppm und 205 ppm beobachtet; die Natur dieser Nebenprodukte konnte nicht aufgeklärt werden.

4.2.3.2. *Bortrifluorid-Etherat, Aluminiumtrichlorid und Eisentrichlorid*

Auch „klassische“ Lewissäuren wie Bortrifluorid-Etherat, Aluminiumtrichlorid und Eisentrichlorid führten zur Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** in Dichlormethan. Die Umsetzung von **16** mit Benzonitril in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten Aluminiumtrichlorid bzw. Eisentrichlorid führte in beiden Fällen selektiv zur Bildung des 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexes **61** (vergl. Schema 33), was durch Zugabe einer authentischen Probe von **61** zur Reaktionslösung bestätigt werden konnte.

Die Einschubreaktionen in Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat, Eisen(III)chlorid und Aluminiumtrichlorid zeichneten sich unter anderem dadurch aus, dass die Reaktionszeiten deutlich kürzer waren als im Falle von TCNE und Ferroceniumhexafluorophosphat. In beiden o. g. Reaktionen konnte der 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** bereits nach 3 Minuten nicht mehr im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung mehr nachgewiesen werden. Im Falle von Bortrifluorid-Etherat wurde **61** zu ca. 60 % gebildet. Es traten noch Nebenprodukte bei 108 ppm, 110 ppm, 115 ppm 194 ppm und 205 ppm auf, deren Natur leider nicht geklärt werden konnte.

4.2.3.3. *Kupfer(I) und Kupfer(II)-Salze*

Orientierende Untersuchungen wurden auch mit Kupfersalzen mit Kupfer in den formalen Oxidationsstufen +I und +II durchgeführt. Kupfer(II) ist mit einem Potential von 0.334 V ein mäßiges Oxidationsmittel und sollte ebenfalls die Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen induzieren können. In der Tat konnte eine entsprechende Reaktion beobachtet werden (Verwendung von Kupfer(II)chlorid), jedoch wurde **61** nur zu ca. 40% gebildet. Es wurden Nebenprodukte bei +49 ppm, 109 ppm, 140 ppm und 159 ppm (¹J_{P,W} = 330 Hz) beobachtet. Die Natur dieser Nebenprodukte konnte nicht aufgeklärt werden. Kupfer(I)chlorid führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu keiner Reaktion von **16** mit Benzonitril.

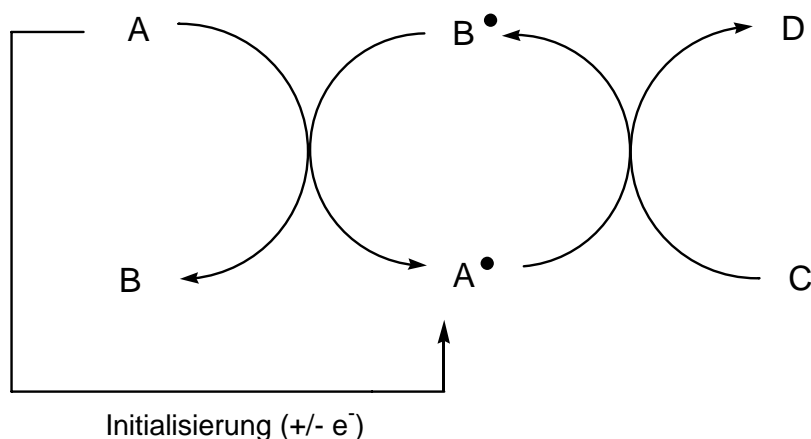
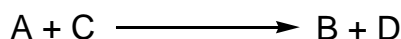
4.3. Entwicklung eines Modells der ferroceniumsalz-induzierten Ringerweiterungsreaktion

Die Tatsache, dass neben Ferroceniumhexafluorophosphat auch andere Oxidationsmittel die Ringerweiterungsreaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen induzieren, kann als erste Bestätigung für einen ECT-Mechanismus angesehen werden.

Diese Art eines Mechanismus zeichnet sich dadurch aus, dass eine Reaktion, die zwar thermodynamisch begünstigt, kinetisch jedoch gehemmt ist, durch ein Elektron bzw. eine Elektronenlücke katalysiert werden kann.

Ein ECT-Mechanismus lässt sich in folgende allgemeine Teilschritte zerlegen (Schema 34):^[10]

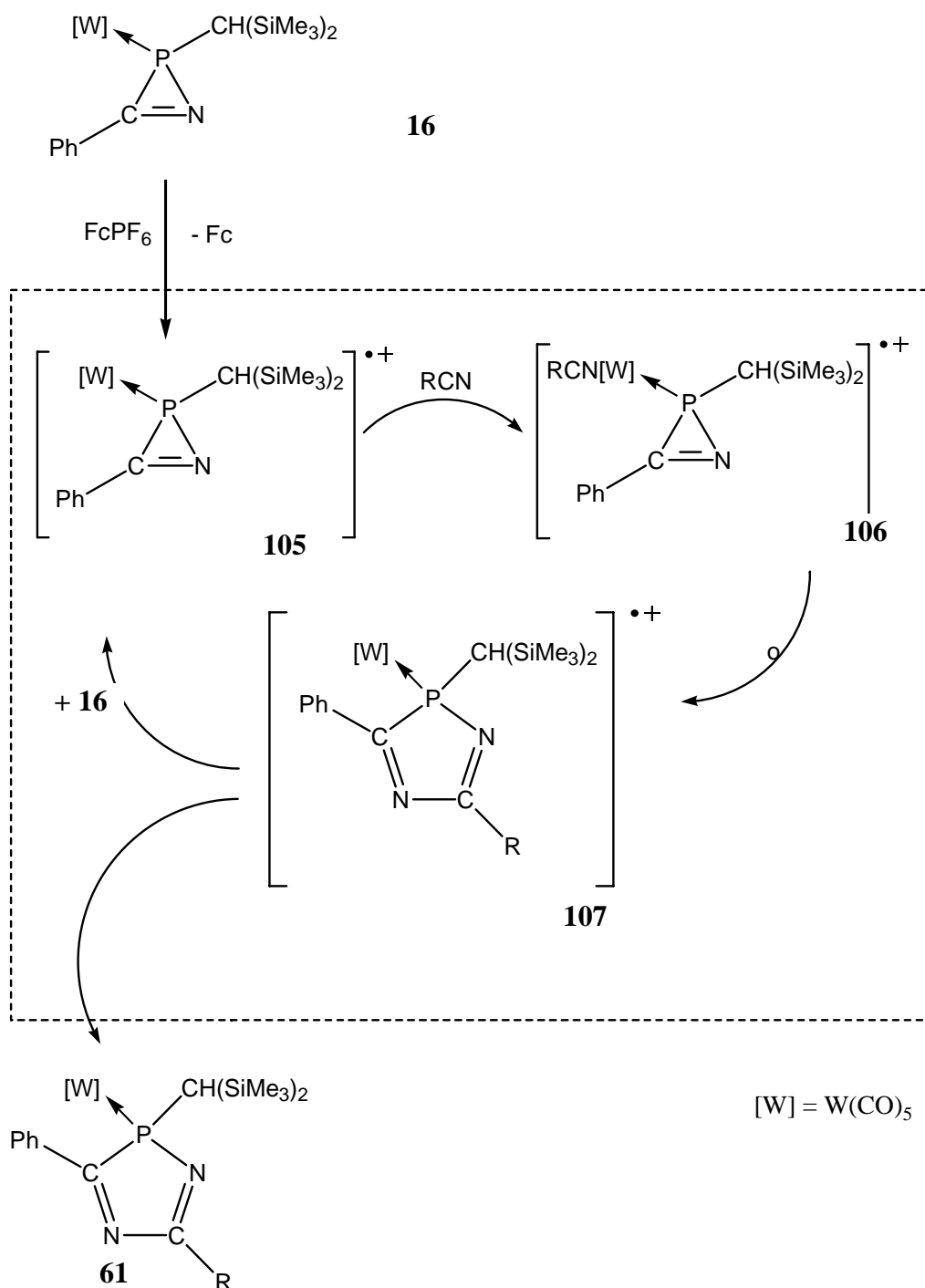
- In einem ersten Schritt wird durch ein Oxidations- oder Reduktionsmittel ein Edukt oxidiert bzw. reduziert.
- Die oxidierte bzw. reduzierte Eduktspezies reagiert zum Produkt, wobei dieses dann auch zuerst in seiner oxidierten bzw. reduzierten Form vorliegt.
- In einem „Cross Redox Step“ oxidiert bzw. reduziert ein solches Produktteilchen ein weiteres Eduktmolekül, wobei das endgültige Produkt freigesetzt wird und der Reaktionscyclus von neuem beginnen kann.



Schema 34. Allgemeiner ECT-Mechanismus nach Cornils und Herrman^[10]

Überträgt man nun diesen allgemeinen Mechanismus versuchsweise auf die Ringerweiterung von *2H*-Azaphosphirenkomplexen, so sollte in einem ersten Reaktionsschritt das Radikalkation von **16** gebildet werden, wobei das Radikal am Metallfragment lokalisiert sein sollte, an welchem nach ersten DFT-Rechnungen von W. W. Schöller das HOMO des *2H*-Azaphosphirenkomplexes lokalisiert ist^[11], wobei intermediär ein 17-Elektronen-Komplex des *2H*-Azaphosphirenkomplexes entstehen würde.

17-Elektronenkomplexe^[12] der Elemente VI. Nebengruppe sind isoelektronisch mit dem Vanadiumhexacarbonyl. Im Gegensatz zu diesem sind sie jedoch unter Standardbedingungen nicht stabil und somit sehr reaktiv. Die Reaktivität nimmt hierbei innerhalb der Gruppe vom Chrom zum Wolfram zu. Dabei zeigen die 17-Elektronenkomplexe auch eine andere Reaktivität als die entsprechenden 18-Elektronenkomplexe, wie z. B., dass bei Anwesenheit von Donormolekülen die 17-Elektronen-Spezies zu einer Erweiterung der Ligandensphäre neigen.^[11]



Schema 35. Denkbare ECT-Mechanismus der Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphiren-komplex **16**.

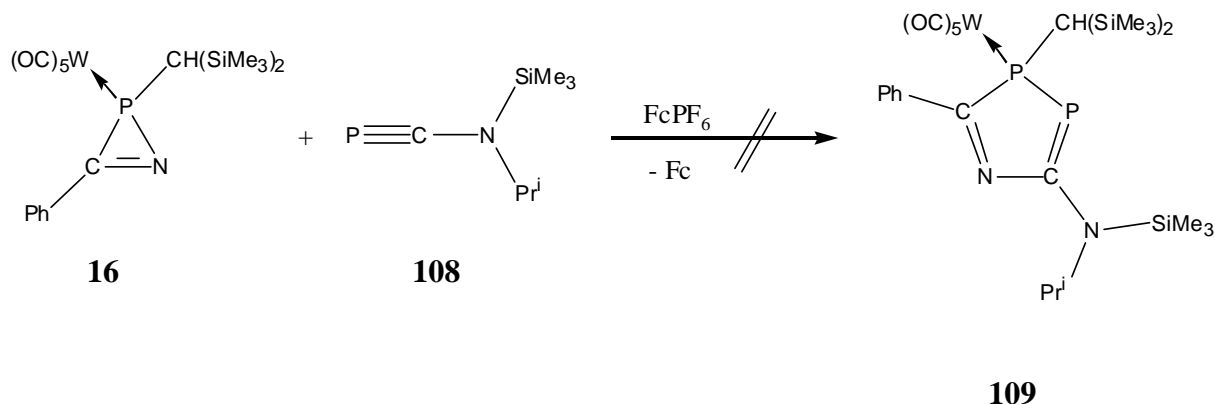
Das reaktive Intermediat **105** könnte somit einen Donor in die Ligandensphäre aufnehmen und Intermediat **106** bilden. Eine nachfolgende Umlagerung unter Insertion der Nitrileinheit in die P-N-Bindung des Dreirings ergäbe das Radikalkation **107**. Dieser 17-Elektronenkomplex könnte anschließend in einem „Cross Redox Step“ erneut ein Molekül

vom 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** zum Radikalkation **105** oxidieren, wodurch ein neuer Reaktionscyclus beginnen könnte.

Für eine solche Radikalkettenreaktion mit Koordination des insertierenden Moleküls an das Übergangsmetallfragment würde auch sprechen, dass nur Verbindungen eine Insertionsreaktion zeigen, die:

- a) über ein terminales freies Elektronenpaar verfügen,
- b) eine Mehrfachbindung des terminalen Heteroatoms zu einem Kohlenstoff,
- c) nicht zu sperrig am heteroatom-tragenden Kohlenstoffatom substituiert sind (vergl. auch Kap. 3.3) und
- d) vor allem relativ gute Donoren sind.

So insertieren zwar Nitrilderivate, ein Phosphaalkinderivat wie **108** zeigte jedoch in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat keine entsprechende Ringerweiterungsreaktion zum entsprechenden 3*H*-1,3,4-Azadiphospholkomplex **109** (Schema 3), wie das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte.



Schema 36.: Versuchte Insertion von Phosphaalkin **108** in Komplex **16**.

Dieses könnte darin begründet sein, dass Phosphaalkine eher wie Alkinderivate reagieren und im Unterschied zu Nitrilen selten end-on-Koordination über das Phosphoratom zeigen.^[13] Ein solcher Koordinationsmodus eines Phosphaalkins konnte durch Substitution eines sehr schwach gebundenen Liganden (z. B. Distickstoff) an ein Übergangsmetallzentrum erreicht werden.^[14] Letztgenannte Reaktion wurde zwar mit einem *tert*-butyl-Phosphaalkin durchgeführt, welches aufgrund seiner elektronischen Struktur eine schlechtere Donorfähigkeit zeigen sollte als **108**, jedoch sind auch für aminosubstituierte Phosphaalkine in der Literatur hauptsächlich Komplexe mit end-on-Koordination beschrieben.^[15]

4.3.1. Edukte mit zusätzlicher Donorfunktion

Wie in Kapitel 3 beschrieben, zeigten Nitrile und 2*H*-Azaphosphirenkomplexe mit zusätzlichen Donorfunktionalitäten mitunter ein abweichendes Reaktionsverhalten im Vergleich zu Reaktionen von Komplex **16** mit Nitrilen wie Benzonitril oder Piperidinonitril.

Legt man einen ECT-Mechanismus zu Grunde, in dem im ersten Reaktionsschritt das Radikalkation des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes gebildet wird, so könnten 17-Elektronenkomplexe durch intramolekulare Donorgruppen stabilisiert werden, was zu einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte.

Wie bereits beschrieben, zeigten die *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **44a** und **45a** eine stark herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit in Ringerweiterungsreaktionen mit Benzonitril im Vergleich zu solchen des phenylsubstituierte 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16**. Dieses könnte also durch eine Stabilisierung des Intermediates **105** erklärt werden, d. h. durch den intramolekularen Donor wird die Ligandensphäre des Metallzentrums erweitert. Diese Erweiterung würde es für einen intermolekularen Donor schwieriger machen, an das Metall zu koordinieren (Abbildung 22). Dabei korrespondiert die Zunahme der Reaktionszeit mit der Donorstärke des *o*-Arylsubstituenten.^[16]

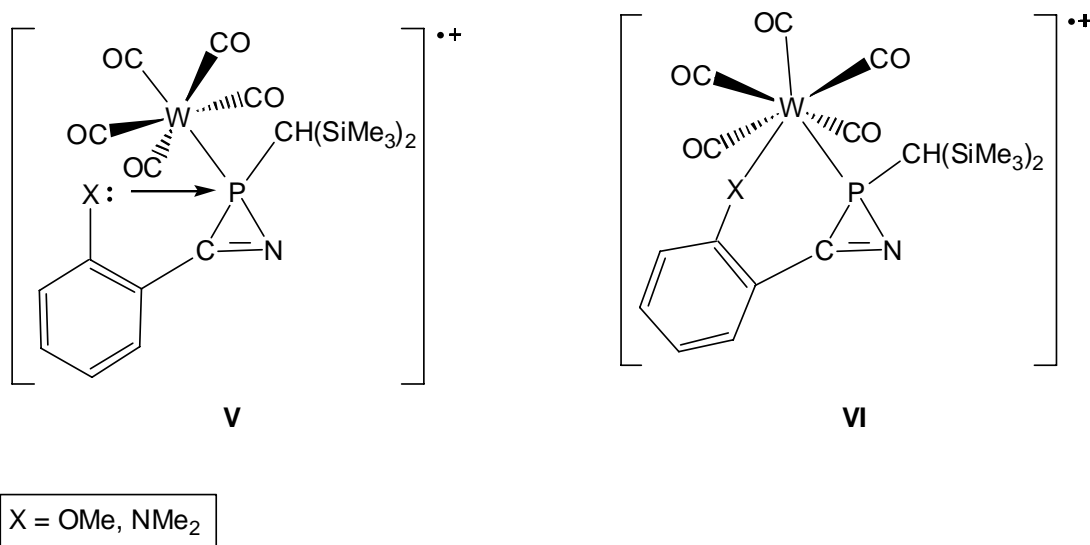


Abbildung 22. Mögliche Stabilisierung von **105**.

Insofern wurde in dieser Arbeit also begonnen, reaktive Spezies intramolekular zu stabilisieren, wobei die Verwendung der *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe erst ein Schritt in diese Richtung ist, allerdings in Zukunft noch weitere Arbeit nötig sein wird, um das o. g. Ziel zu erreichen.

4.3.2. Oxidationspotentiale der beteiligten Verbindungen

Bei der zentralen Annahme eines oxidativ katalysierten Reaktionsmechanismus liegt es natürlich nahe, die Oxidationspotentiale der Reaktionspartner zu betrachten bzw. zu ermitteln. Hierzu wurde ein Cyclovoltammogramm des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** in Acetonitril unter Inertgasbedingungen aufgenommen (Abbildung 23).

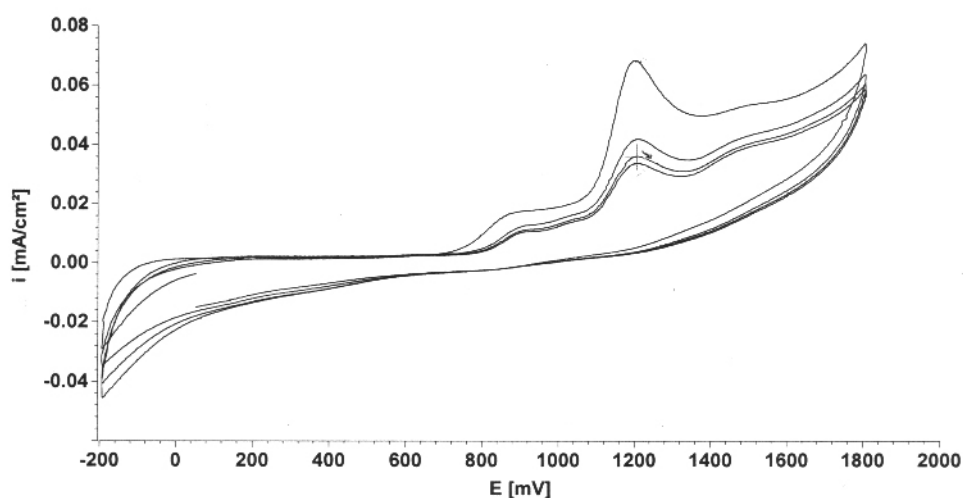


Abbildung 23. Cyclovoltammogramm von **16** (Acetonitril, 100 mV/s, [N(Bu)₄]PF₆).

Das Cyclovoltammogramm von **16** zeigt bei einem Potenzial von 1.21 V ein Maximum. Dieses kann dem Übergang von Wolfram(0) zu Wolfram(I) zugeordnet werden; so wird z. B. Wolframhexacarbonyl bei einer Spannung von 1.5 V zum entsprechenden 17-Elektronenkomplex oxidiert.^[17] Umfangreiche Untersuchungen von Bond, Colton und Kevekordes an Phosphan-Pentacarbonylchromkomplexen zeigten außerdem, dass das

Ersetzen von Kohlenmonoxid mit σ -Donorliganden zu einer Erniedrigung des Oxidationspotentials führt^[18] (Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum). Insofern ist es auch plausibel, dass der 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** bei einem niedrigeren Potential als Wolframhexacarbonyl zum Radikalkation oxidiert wird. Weiterhin fehlt der Reduktionspeak des Radikalkations von **16**, so dass die Einelektronenoxidation unter den Messbedingungen nicht reversibel zu sein scheint. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anionischen Halogenid-Pentacarbonylwolframkomplexen berichtet.^[16] Ein weiterer schwacher Peak tritt bei einem Potential von 0.83 V auf, wobei dieses Signal teilweise von erstgenanntem überlagert ist.

Der Vergleich mit den Standardpotentialen von TCNE (0.25 V) und Ferrocen (0.54 V) zeigt, dass eigentlich keines der beiden Oxidationsmittel ein hinreichend großes Redoxpotential aufweist, um eine glatte Oxidation des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** auf die formale Oxidationsstufe +I zu bewirken (vergl. Abbildung 24).

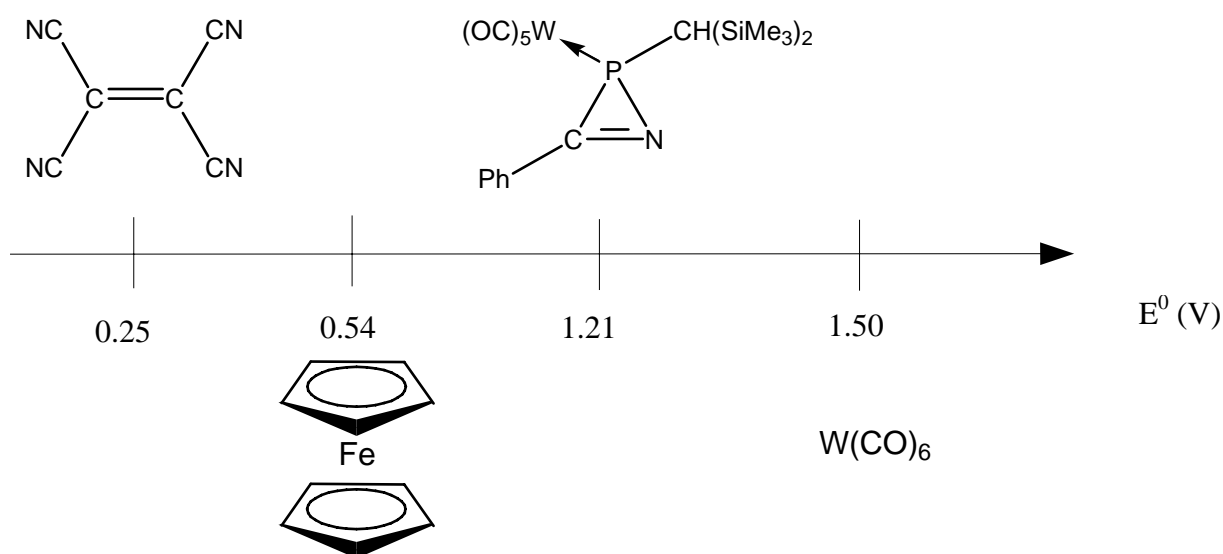


Abbildung 24. Oxidationspotentiale von TCNE, Ferrocen, **16** und Wolframhexacarbonyl.

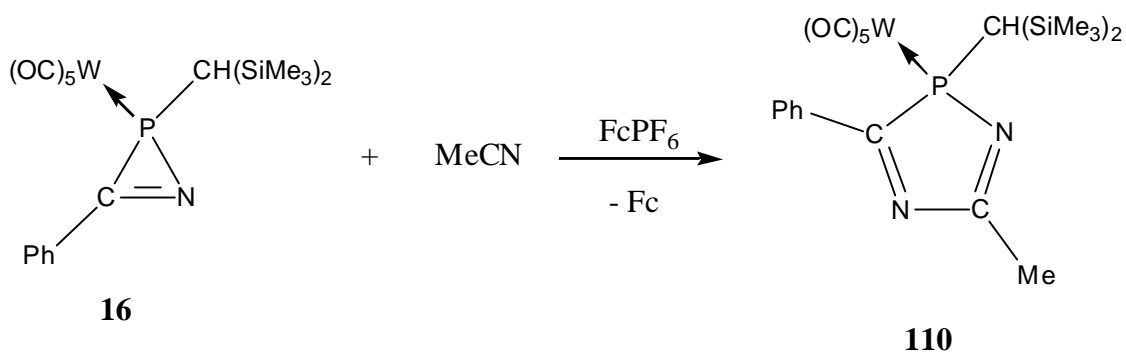
Im Falle von Schwefel liegt das Oxidationspotential mit -0.62 V^[19] (E^0 S(0) zu S(+I)) noch deutlich unter den Standardpotentialen von Ferrocen, TCNE und Iod. Das Redoxpotential von Eisen(III)chlorid liegt mit 0.63 V in der Größenordnung von Ferroceniumkationen und sollte somit vom Potential auch nicht stark genug sein, um eine Ringerweiterung über einen oxidativen Mechanismus zu induzieren.

Es sollte nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Ringerweiterungsreaktion auch in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan stattfand, wobei Dichlormethan zu Dichlorethan reduziert wird.^[20] Das System $\text{AlCl}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ zeichnet sich durch ein relativ großes Oxidationspotential von ca. 1.34 V^[20] aus, so dass in diesem Fall eine Oxidation von **16** möglich wäre.

4.3.3. Untersuchungen zum Reaktionsrückstand der katalytisch induzierten Ringerweiterung mit Ferroceniumhexafluorophosphat

Wie schon in den Kapiteln 3.2 und 4.2.1 erwähnt, bleibt bei der Ferroceniumsals-induzierten Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen immer ein schwarz-grauer Rückstand zurück. Sollte die Reaktion in diesen Fällen nach dem vorgeschlagenen ECT-Mechanismus ablaufen (vergl. Schema 3), so sollte dieser Rückstand Radikalkationen einer phosphorhaltigen Verbindung enthalten. Versuche, aussagekräftige NMR-Spektren zu erhalten, waren erfolglos, was im Einklang mit paramagnetischen Verbindungen bzw. Verunreinigungen steht.

Der Rückstand der Ringerweiterungsreaktion von **16** mit Acetonitril wurde diesbezüglich näher untersucht (Schema 37).



Schema 37.: Insertion von Acetonitril.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis sowie das Signal des Hexafluorophosphatanions bei einer Verschiebung von -152 ppm (sept, $^1J_{\text{P,F}} = 967$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte stark verbreiterte Signale, jedoch konnten diese bestimmten Substituentengruppen zugeordnet werden, wie zum Beispiel die typischen Signale der erwarteten Fünfring-Ringsubstituenten. Ob es sich dabei jedoch um ein mögliches

Radikalkation des Dreirings, des Fünfrings oder um eine gänzlich andere Verbindung handelt, konnte so jedoch nicht eindeutig beurteilt werden.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsrückstandes ergab unter anderem folgende Banden:

- 819 cm^{-1} , P-F – Valenzschwingung des Hexafluorophosphat-Anions
- $1900 - 2100\text{ cm}^{-1}$, mehrere Banden, die auf die Anwesenheit von Carbonylliganden hindeuteten
- $3000 - 3200\text{ cm}^{-1}$, CH-Valenzschwingung eines Cyclopentadienringes.

Letztere Bande zeigt, dass vermutlich auch noch unverbrauchtes Ferroceniumsalz in dem Reaktionsrückstand der o. g. Reaktion vorhanden war. Dadurch war die elementaranalytische Untersuchung jedoch nicht aussagekräftig, da es nicht gelang, den genauen Anteil an unverbrauchtem Ferroceniumhexafluorophosphat zu bestimmen.

Es wurde daraufhin versucht, die Reaktion mit weniger Ferroceniumhexafluorophosphat durchzuführen, um so den Anteil von letzterem im Reaktionsrückstand zu verkleinern. Bei weniger als 0.05 Mol-% an Ferroceniumsalz (bezogen auf die eingesetzte Menge an **16**) wurde jedoch der 2*H*-Azaphosphirenkomplexes nicht mehr vollständig umgesetzt (zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz an 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** bei verschiedenen Konzentrationen von Ferroceniumhexafluorophosphat und TCNE siehe Kapitel 4.4.). Weiterhin wurde die Ausbeute an Rückstand so gering, dass für analytische Experimente nicht ausreichend Substanz isoliert werden konnte.

4.3.3.1. ESR-Untersuchungen der Reaktionslösung und des Rückstandes

ESR-spektroskopische^[21] Untersuchungen der Reaktionslösung von **16** mit Benzonitril in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat zeigten keine brauchbaren Ergebnisse, da vor Ort keine optimalen Möglichkeiten zur Messung zur Verfügung standen. Somit konnten keine auswertbaren ESR-Spektren der Reaktionslösung aufgenommen werden.

Untersuchungen von M. Schlenker zu Ringerweiterungsreaktionen eines ferrocenyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **51** zeigten jedoch, dass während der Reaktion kurzzeitig eine radikalische Spezies auftritt ($g = 2.0032$).^[22] Diesem Signal wurde das Radikalkation eines 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexes versuchsweise zugeordnet.^[22] Die Untersuchung des Reaktionsrückstandes mittels ESR-Spektroskopie ergab in diesem Fall ebenfalls verwertbare Ergebnisse (siehe Abbildung 25).

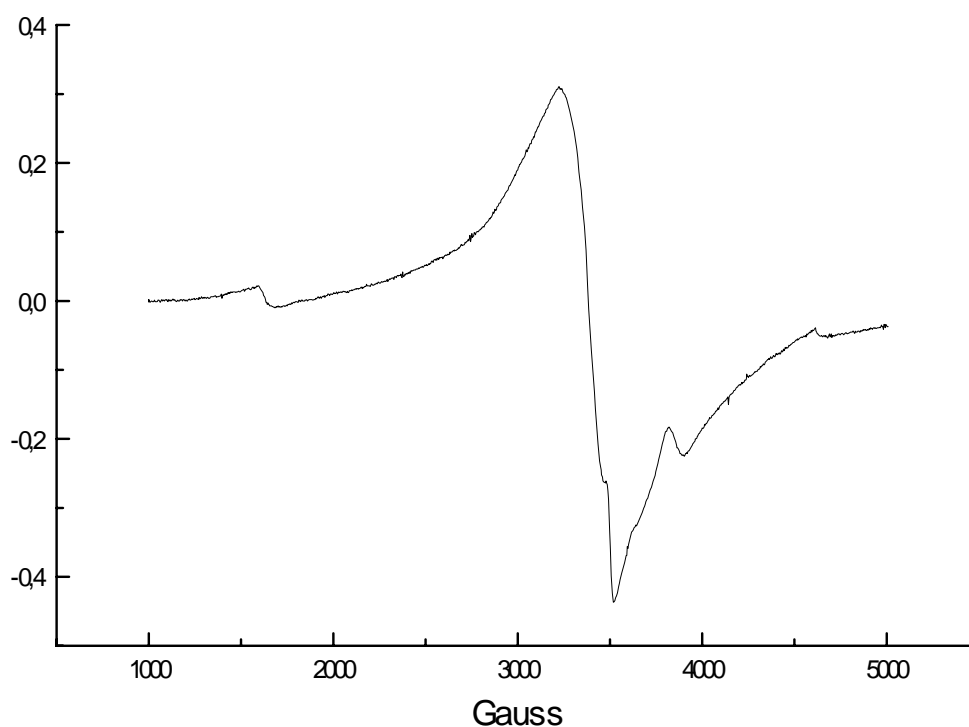


Abbildung 25. ESR-Spektrum des Reaktionsrückstandes (Messfrequenz: 9.499 MHz).

Zu erkennen ist ein Signal mit 2 Extrema, wovon das eine bei einem g -Faktor von 2.00207 dem Ferroceniumkation zugeordnet werden kann (Abbildung 25). Das andere Signal konnte nicht zugeordnet werden. Auch im Falle des Reaktionsrückstandes wurden von M. Schlenker ESR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Es wurde ein Signal bei $g = 2.0037$ gefunden, welches einem phosphorhaltigen Radikalkation zugeordnet wurde.

Beide Untersuchungen bestätigten, dass in dem Rückstand noch andere paramagnetische Bestandteile enthalten sind, deren Anteil jedoch geringer war als der des Ferroceniumkations ist. Zum Vergleich ist in Abbildung 26 das ESR-Spektrum von Ferroceniumhexafluorophosphat abgebildet, alle ESR-Messungen wurden am pulverförmigen Reaktionsrückstand durchgeführt.

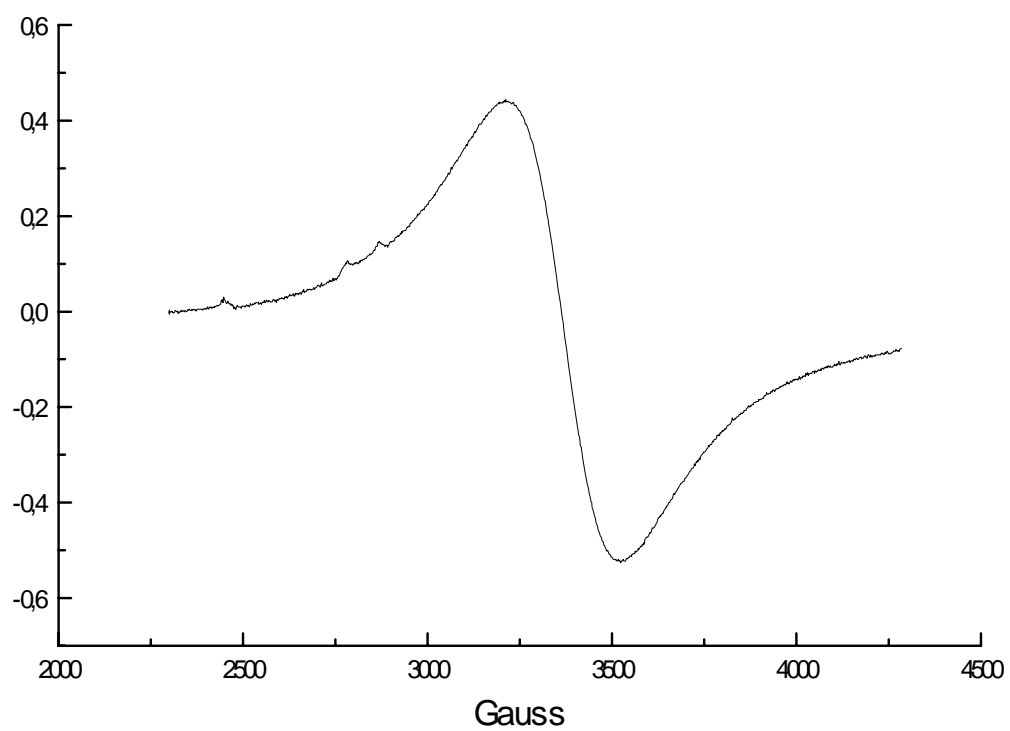


Abbildung 26. ESR-Spektrum von Ferroceniumhexafluorophosphat (Messfrequenz: 9.515 GHz).

4.4. Aktivierung von 2H-Azaphosphirenkomplexen durch Charge-Transfer- bzw. Donor-Akzeptor-Wechselwirkung anstatt Einelektronenoxidation?

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, reichen die Oxidationspotentiale in den meisten Fällen nicht aus, um eine Oxidation des 2H-Azaphosphirenkomplexes zu erreichen. Allerdings ist zum Beispiel für TCNE (und auch Iod und Schwefel^[23]) ein alternativer Mechanismus denkbar, denn Tetracyanoethylen wird außer als Einelektronenoxidationsmittel in der organischen Chemie auch als Elektronenakzeptor zur Bildung von Charge-Transfer- bzw. Donor-Akzeptor-Komplexen^[24] genutzt. Es sind eine Vielzahl von Donor-Akzeptor-Komplexen mit TCNE als Akzeptor in der Literatur beschrieben, wie z. B. mit Pyridin oder anderen Stickstoffheterocyclen; solche Wechselwirkungen lassen sich in der Regel mittels UV/Vis-Spektroskopie gut nachweisen.^[25]

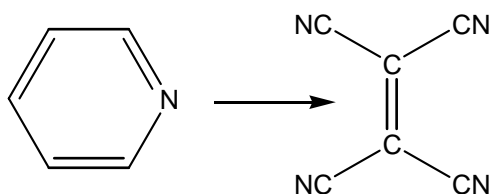


Abbildung 27. Donor-Akzeptor-Komplex von Pyridin mit TCNE

Aus diesem Grund wurden UV/Vis-Spektren von Lösungen (Dichlormethan) des 2H-Azaphosphirenkomplexes **16** mit und ohne Iod oder TCNE aufgenommen, um diese These zu prüfen.

Das Zusammengeben von stark verdünnten Lösungen von 2H-Azaphosphirenkomplex **16** mit TCNE zeigte eine optisch gut wahrnehmbare Farbänderung von fast farblos zu gelb und eine Verschiebung einer UV-Bande des 2H-Azaphosphirenkomplexes um 14 nm zu kürzeren Wellenlängen.

Charge-Transfer-Komplexe von TCNE mit z. B. Ferrocenderivaten zeichnen sich jedoch durch eine intensive Grünfärbung aus. Die Gelbfärbung bzw. die Bande bei 400 nm deutet also eher auf die Anwesenheit des Radikalanions des TCNE hin.^[25]

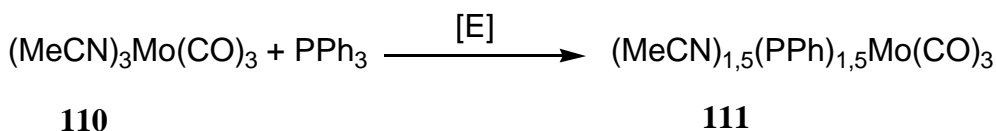
Auch im Falle von Iod/2*H*-Azaphosphirenkomplex-Mischung war eine Verschiebung derselben Bande um 14 nm zu beobachten, zudem verschwand eine Bande der reinen Iodlösung im sichtbaren Bereich bei 500 nm. Die Mischung zeigte keine Farbänderung wie sie im Falle von TCNE beobachtet wurde, was auch hier darauf schliessen lässt, dass kein Charge-Transfer-Komplex gebildet wurde.

Diese Beobachtungen bzw. Messungen legen nahe, dass im Falle von TCNE und Jod eine Reaktion mit dem 2*H*-Azaphosphirenkomplex stattfindet, wobei ein Elektron übertragen wird und somit das Radikalkation des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes gebildet wird.

Hierbei stellte sich natürlich die Frage, wie diese Vermutung mit den Oxidationspotentialen der beteiligten Verbindungen zu vereinbaren ist. In der gut untersuchten Reaktion von Ferrocen mit TCNE^[26] wird auch eine Oxidation des Ferrocens beobachtet, obwohl das Oxidationspotential von TCNE unter dem von Ferrocen liegt (vergl. Abb. 24). Hierbei wurde jedoch gefunden, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den neutralen Edukten und den geladenen Produkten vorliegt.^[27]

Man könnte also auch im Falle der „Oxidation“ des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes ein solches „Gleichgewicht“ annehmen, d. h. bei Zugabe eines Oxidationsmittels wird nur ein kleiner Anteil des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes zu seinem Radikalkation oxidiert, welches dann den Reaktionscyclus startet.

Solche durch kleine Anteile an „oxidativen Verunreinigungen“ induzierten Reaktionen treten zum Beispiel bei der Ligandsubstitution von Molybdänkomplexen wie **110** auf (Schema 38).^[28]



Schema 38. Ligandsubstitution von Molybdänkomplexen.^[28]

Dabei zeigten die Untersuchungen von Kochi et. al., dass der Komplex **110** gegen eine Ligandsubstitution stabil ist, wenn in einer Elektrolysezelle ein reduktives Potential von -0.5V angelegt ist. Werden 0.009 Faraday durch die Lösung geleitet, führte dieses zu einer rasch verlaufenden Ligandsubstitution.^[28]

Für ein solches „Redoxgleichgewicht“ zwischen dem Oxidationsmittel und dem Heterocyclus spricht auch, dass selbst bei einem *2H*-Azaphosphirenkomplex : Ferroceniumsalz Verhältnis von 1:1 immer noch ein signifikanter Anteil an dem entsprechenden *2H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex entsteht. Zu erwarten wäre im Falle einer vollständigen Oxidation nur bzw. ein relativ großer Anteil des paramagnetischen Rückstandes.

Somit ist ein oxidativ induzierter Mechanismus durchaus plausibel, wenn man reine Oxidationsmittel wie das Ferroceniumhexafluorophosphat betrachtet. Für einen endgültigen Beweis dieser Hypothese müssten in der Zukunft allerdings noch einige oder alle der postulierten Intermediate spektroskopisch nachgewiesen werden.

4.4.1. Ist ein weiterer Reaktionskanal denkbar?

Wenn auch viele der gefundenen Ergebnisse für einen oxidativ induzierten ECT-Mechanismus sprechen, so erscheint dieser im Falle von elementarem Schwefel und vor allem Trimethylsilylselenoiodid und Bortrifluorid-Etherat jedoch aufgrund der Redoxreaktivität der Reagenzien sehr unwahrscheinlich. In diesen Fällen wäre eine Aktivierung des *2H*-Azaphosphirenkomplexes über eine Donor-Akzeptorwechselwirkung vorstellbar. Als Donorzentrum des *2H*-Azaphosphirenkomplexes **16** kommt das Ringstickstoffatom in Frage. Die Donorfähigkeit des Ringstickstoffs konnten Streubel et al. anhand der Reaktion von **16** mit dem Pentacarbonylwolfram-THF-Komplex zeigen.

Dieses wäre insofern ein durchaus bemerkenswerter Befund, als da dann die substöchiometrisch induzierte Ringerweiterung von *2H*-Azaphosphirenkomplexen dann je nach eingesetztem Reagenz auf verschiedenen Reaktionskanälen zum gleichen Endprodukt führen würde.

4.5. Untersuchungen zur Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Ringerweiterungsreaktionen

Um Informationen über die minimal nötige Menge an Ferroceniumhexafluorophosphat bzw. TCNE zu gewinnen, wurde exemplarisch die Ringerweiterungsreaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** durch Benzonitril bei verschiedenen Konzentrationen an Ferroceniumhexafluorophosphat bzw. TCNE untersucht; hierbei wurden grundsätzlich 2 Äquivalente Benzonitril (bezogen auf **16**) eingesetzt. Die Ergebnisse für Ferroceniumhexafluorophosphat sind in Tabelle 21 aufgeführt, die für TCNE in Tabelle 22. Die Umsätze wurden dabei anhand der Signalintensitäten aus dem ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung abgeschätzt.

Tabelle 21. Reaktionszeiten und Umsatz (%) der Ringerweiterungsreaktion von **16** durch Benzonitril in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat.

	45 min	120 min	240 min	Ende (t)
5 Mol-%	0 %	7 %	9 %	17 % (22h)
2.5 Mol-%	0 %	1.8 %	2.6 %	*
1.25 Mol-%	3.3 %	< 1 %	*	*

* Abbruch der Reaktion, da Nebenprodukte in signifikanter Menge auftraten.

Tabelle 22. Reaktionszeiten und Umsatz (%) der Ringerweiterungsreaktion von **16** durch Benzonitril in Gegenwart von TCNE

	20 min	120 min	Ende (t)
5 Mol-%	24 %	27 %	27 % (120 min)
1 Mol-%	0 %	6 %	* (120 min)

* Abbruch der Reaktion, da Nebenprodukte in signifikanter Menge auftraten.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Ringerweiterungsreaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat zeigten eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur. Bei einer Temperatur von -20°C wurde im untersuchten Zeitrahmen (120 min) keine Reaktion mehr beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei weniger als 5% TCNE bzw. Ferroceniumhexafluorophosphat (bezogen auf den 2*H*-Azaphosphirenkomplex) keine vollständige Umsetzung von **16** zum 5-gliedrigen Heterocyclus mehr erfolgt. Deshalb wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen im Allgemeinen mit 20 Mol-% des Reagenzes (Ferroceniumhexafluorophosphat, TCNE, Schwefel usw.) durchgeführt, da das Hauptaugenmerk hier in der Regel auf einer möglichst raschen und quantitativen Umsetzung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes lag.

-
- ¹ R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3997.
 - ² A. J. Fatadi, *Synthesis* **1986**, 249.
 - ³ A. J. Fatadi, *Synthesis* **1987**, 749.
 - ⁴ R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2778.
 - ⁵ N. G. Conelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 877.
 - ⁶ H. Wilkens, *Dissertation*, TU Braunschweig 2000.
 - ⁷ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
 - ⁸ A. Togni, T. Hayashi (Eds), *Ferrocenes*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft **1995**, Weinheim.
 - ⁹ U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3333.
 - ¹⁰ B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 2, VCH, Weinheim **1996**, S. 916 ff.
 - ¹¹ W. W. Schoeller, R. Streubel, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - ¹² D. Astruc, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1189.
 - ¹³ M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, S. 90 ff.
 - ¹⁴ P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zorra, G. J. Leigh, M. A. Bakar, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 497.
 - ¹⁵ J. Grobe, D. Le Van, F. Immel, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 24.
 - ¹⁶ V. Gutmann, R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 263.
 - ¹⁷ C. J. Pickett, D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 879.

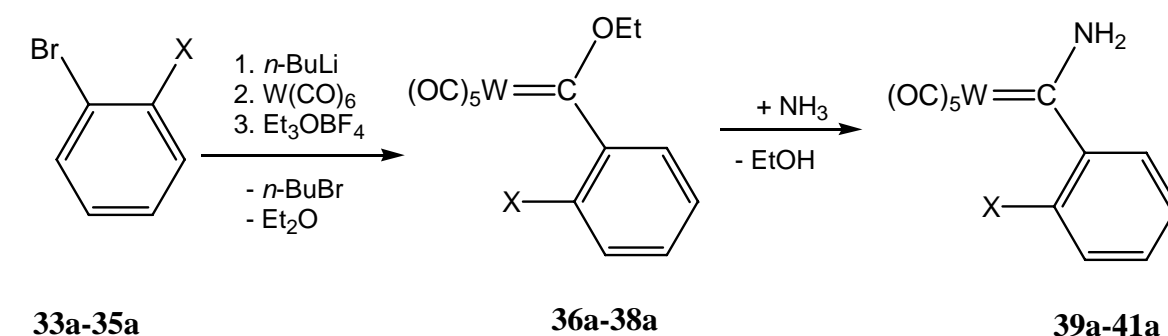
-
- 18 A. M. Bond, R. Colton, J. E. Kevekordes, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 749.
- 19 M. V. Merrit, D. T. Sawyer, *Inorg. Chemistry* **1970**, 9, 211.
- 20 H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 295.
- 21 Übersicht über ESR-Spektroskopie: P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6. Auflage, Oxford University Press, Oxford **1998**, S. 557 ff.
- 22 M. Schlenker, R. Streubel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 23 N. Hasebe, J. Yu, United States Patent No. 412899, **1989**.
- 24 K. Menke, S. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 20, 33.
- 25 H. J. Shine, R. D. Goodlin, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 949.
- 26 M. Rosenblum, R. W. Fish, C. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5166.
- 27 O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 84, 3678.
- 28 J. W. Heshberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3034.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden schwerpunktartig Ferroceniumhexafluorophosphat-induzierte Ringerweiterung von bekannten und neuen 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen. Weiterhin wurde versucht, Hinweise auf den Reaktionsverlauf zu erhalten und das Potential dieser neuen Reaktion zum Aufbau von fünfgliedrigen Phosphor-Heterocyclen abzuschätzen.

Darstellung von *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen

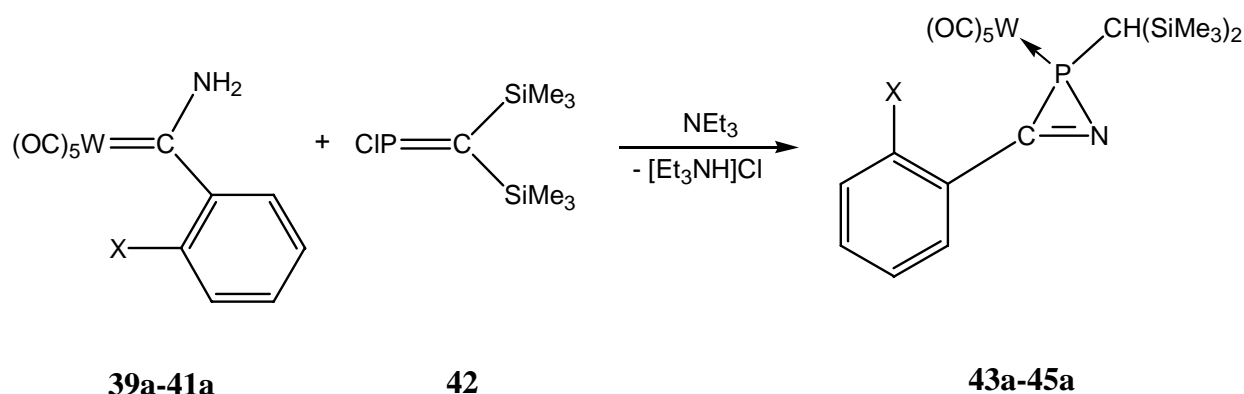
Um später den Reaktionsverlauf der substöchiometrisch induzierten Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphiorenkomplexen untersuchen zu können, erschien es naheliegend, Derivate zu synthetisieren, die über eine Donorfunktionalität am Arylsubstituenten verfügen; deren Darstellung erfolgte über die von Streubel et al. etablierte Syntheseroute unter Verwendung von Aryl(amino)carbenwolframkomplexen (s. Schema 40) und dem Chlormethylenphosphan **42**. Von den Startmaterialien war nur der *o*-anisylsubstituierte Komplex **44a** schon literaturbekannt. Die Synthese der Ethoxycarbenkomplexe erfolgte durch Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit den entsprechenden lithiierten Arylverbindungen und anschließender Alkylierung mit Triethylammoniumtetrafluoroborat (Schema 39)



Verb.	X
33a / 36a / 39a	Me
34a / 37a / 40a	OMe
35a / 38a / 41a	NMe ₂

Schema 39. Darstellung der Aminocarbenkomplexe **39a-41a**.

Die *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a** – **45a** wurden gemäß Schema 40 in mäßig bis guten Ausbeuten erhalten.



Verb.	X
39a / 43a	Me
40a / 44a	OMe
41a / 45a	NMe ₂

Schema 40. Darstellung der *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a**

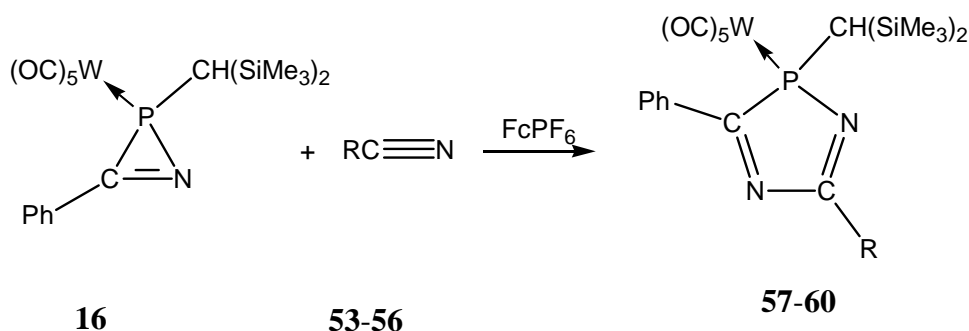
Neben den *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **43a-45a** gelang es auch, einen 3-ferrocenylsubstituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex darzustellen, wobei **51** ebenfalls durch Komplexes **49** mit dem Chlormethylenphosphan **42** erhalten wurde (vergl. Schema 38).

Ringerweiterungsreaktionen

Die Ringerweiterungsreaktionen wurden mit Nitril- und Carbonylverbindungen durchgeführt, wobei auch funktionelle Derivate eingesetzt wurden, um die Funktionsselektivität der substöchiometrisch induzierten Ringerweiterung zu prüfen. Des weiteren wurden die Reaktion der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a** im Hinblick auf den Einfluss der *o*-Arylsubstituenten auf den Reaktionsverlauf untersucht.

Insertion von Nitrilen

Durch die Insertion von verschiedenen Hetarylnitrilen in die P-N-Bindung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** in Gegenwart von substöchiometrischen Mengen (20 Mol-%) Ferroceniumhexafluorophosphat konnten die neuen 2*H*-1,4,2-Diazaphospholwolframkomplexe **50-53** rein isoliert und charakterisiert werden (Schema 41); die Komplexe **57** und **60** wurden zudem durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert.



Verb.	R
53 / 57	2-C ₆ H ₈ N ₂
54 / 58	2-C ₄ H ₃ O
55 / 59	2-C ₄ H ₃ S
56 / 60	3-C ₄ H ₃ S

Schema 41. Synthese der 2*H*-1,4,2-Diazaphospholwolframkomplexe **57-60**.

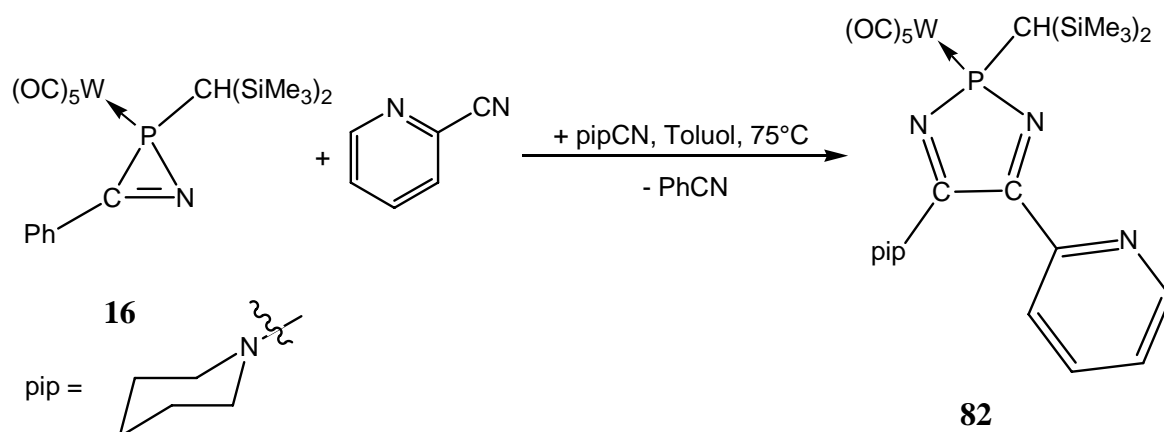
Der Reaktionsverlauf zeichnete sich durch eine außerordentliche Selektivität aus, denn es wurden lediglich die Komplexe **50-53** als einzige phosphorhaltige Produkte im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen. Weiterhin bemerkenswert waren die sehr milden Reaktionsbedingungen, denn die Ringerweiterung verlief schon bei Raumtemperatur bzw. leicht erniedrigten Temperaturen (10°C) vollständig ab.

Versuchte Insertion von 2-Cyanopyridin

Die Umsetzung von Komplex **16** mit 2-Cyanopyridin führte in sehr geringem Umfang zu dem erwarteten Produkt, dem pyridinosubstituierten 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **79**. Das

Hauptprodukt der Reaktion wie auch ein Folgeprodukt, das sich nach Zugabe von elementarem Schwefel bildete, konnten nicht isoliert werden.

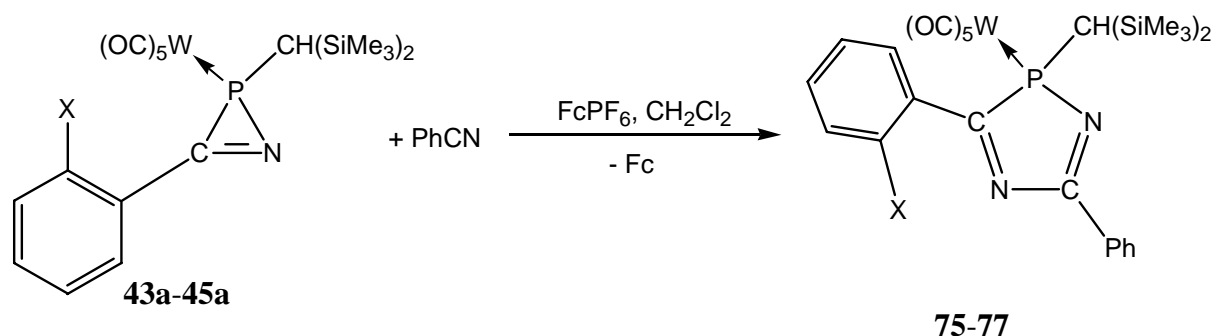
Im Unterschied dazu verlief die thermische Dreikomponentenreaktion mit **16**, 2-Cyanopyridin und 1-Piperidinonitril selektiv zum erwarteten 2*H*-1,3,2-Diazaphospholkomplex **82** (Schema 42); dieser wurde zur Interpretation der NMR-Daten von **79** herangezogen.



Schema 42. Dreikomponentenreaktion von **16**, 2-Cyanopyridin und 1-Piperidinonitril.

Ringerweiterung der *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a**

Die substöchiometrisch-induzierte Ringerweiterung an den *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **43a-45a** wurde exemplarisch mit Benzonitril als Reaktionspartner untersucht. In allen 3 Fällen konnten hierbei die entsprechenden 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplexe **75-77** rein isoliert werden (Schema 43).



Verb.	X
43a, 75	Me
44a, 76	OMe
45a, 77	NMe ₂

Schema 43. Insertion von Benzonitril.

Hierbei fiel vor allem eine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des *o*-Arylsubstituenten auf: Diese nahm vom *o*-methylsubstituierten zum *o*-dimethylaminosubstituierten Komplex stark ab.

Als Erklärung kann eine zwischenzeitlich stabilisierende Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Donorsubstituenten mit dem Metallkomplexfragment oder dem Phosphorzentrum angenommen werden (Abbildung 28).

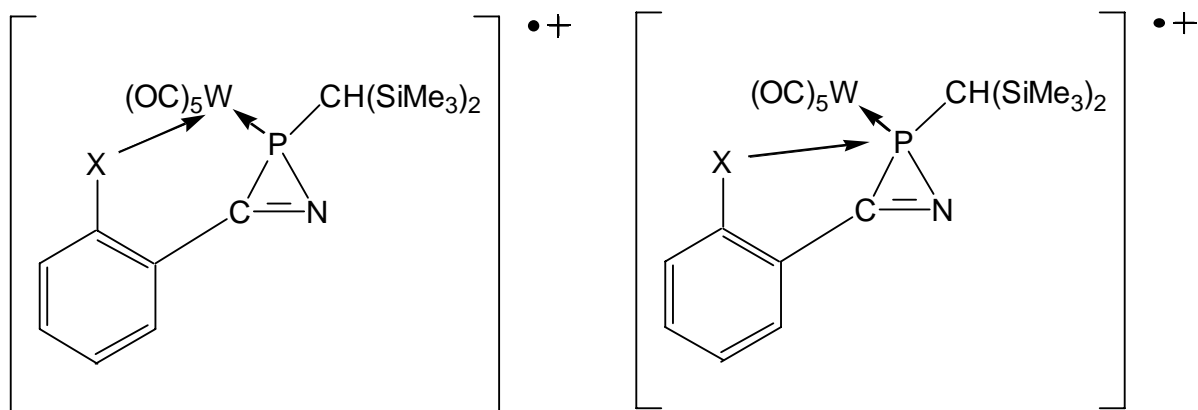
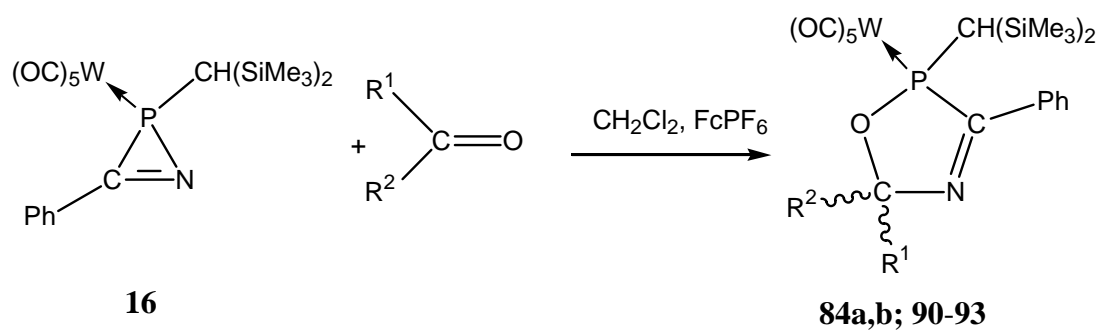


Abbildung 28. Mögliche Wechselwirkungen des *o*-Arylsubstituenten.

Insertion von Aldehyden und Ketonen

Komplex **16** zeigte in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen ähnlich selektive Ringerweiterungsreaktionen wie im Fall der Nitrile. Im Falle von Benzaldehyd wurden 2 diastereomere Komplexe **84a,b** erhalten, wobei bevorzugt das (SS)-Diastereomer gebildet wurde, was auch strukturell abgesichert werden konnte.

Umsetzung von **16** mit Ketonen in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat führten im Falle von Aceton, Cyclohexanon und Diethylketon selektiv zu den Δ^3 -1,3,5-Oxazaphospholenkomplexen **90-93** (Schema 44). Hierbei korrelierte die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich mit dem sterischen Anspruch der Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom. So konnte im Falle der Reaktion mit Acetophenon zwar noch eine Resonanz des erwarteten Produktes im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen werden, dieses konnte jedoch nicht von anderen Reaktionsprodukten abgetrennt werden; Benzophenon zeigte keine Reaktion.

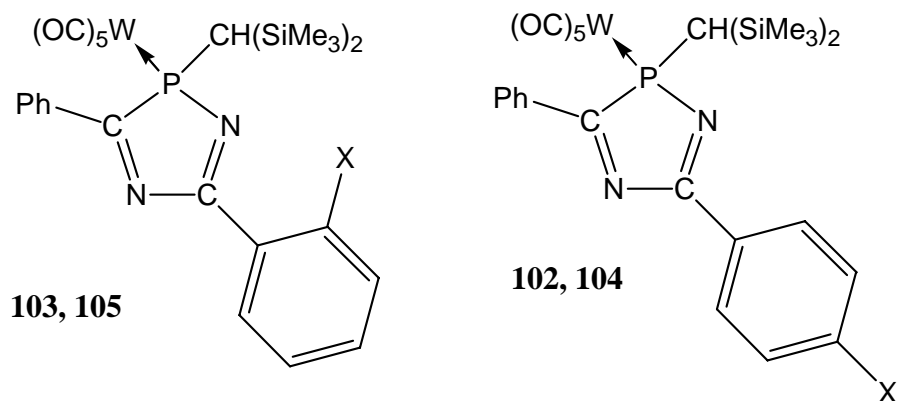


<i>Verb.</i>	R^1, R^2
84a,b	Ph, H
90	Me, Me
91	Et, Et
92	(CH ₂) ₅
93a,b	Me, Ph

Schema 44. Umsetzung von **16** mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Ferroceniumhexafluorophosphat

Insertion von funktionellen Nitrilen und Aldehyden

Die Insertionsreaktion von amino- und hydroxy-funktionellen Nitrilen verlief selektiv zu den entsprechenden 5-gliedrigen Heterocyclen **102-105**; in keinem Fall wurde eine Reaktion mit der Amino- bzw. Hydroxyl-Gruppe beobachtet (Abbildung 31). Im Falle der *o*-substituierten Nitrile konnte eine Erhöhung der Reaktionszeit beobachtet werden, was mit der Donorstärke der Substituenten nach Gutmann korreliert und auf eine Stabilisierung intermediärer Reaktionsprodukte durch den jeweiligen Substituenten hindeutet. Die Insertionsreaktion von *p*-Hydroxybenzaldehyd führte selektiv zu den entsprechenden diastereomeren Oxazaphosphenenkomplexen **96a,b** (vergl. Schema 42).

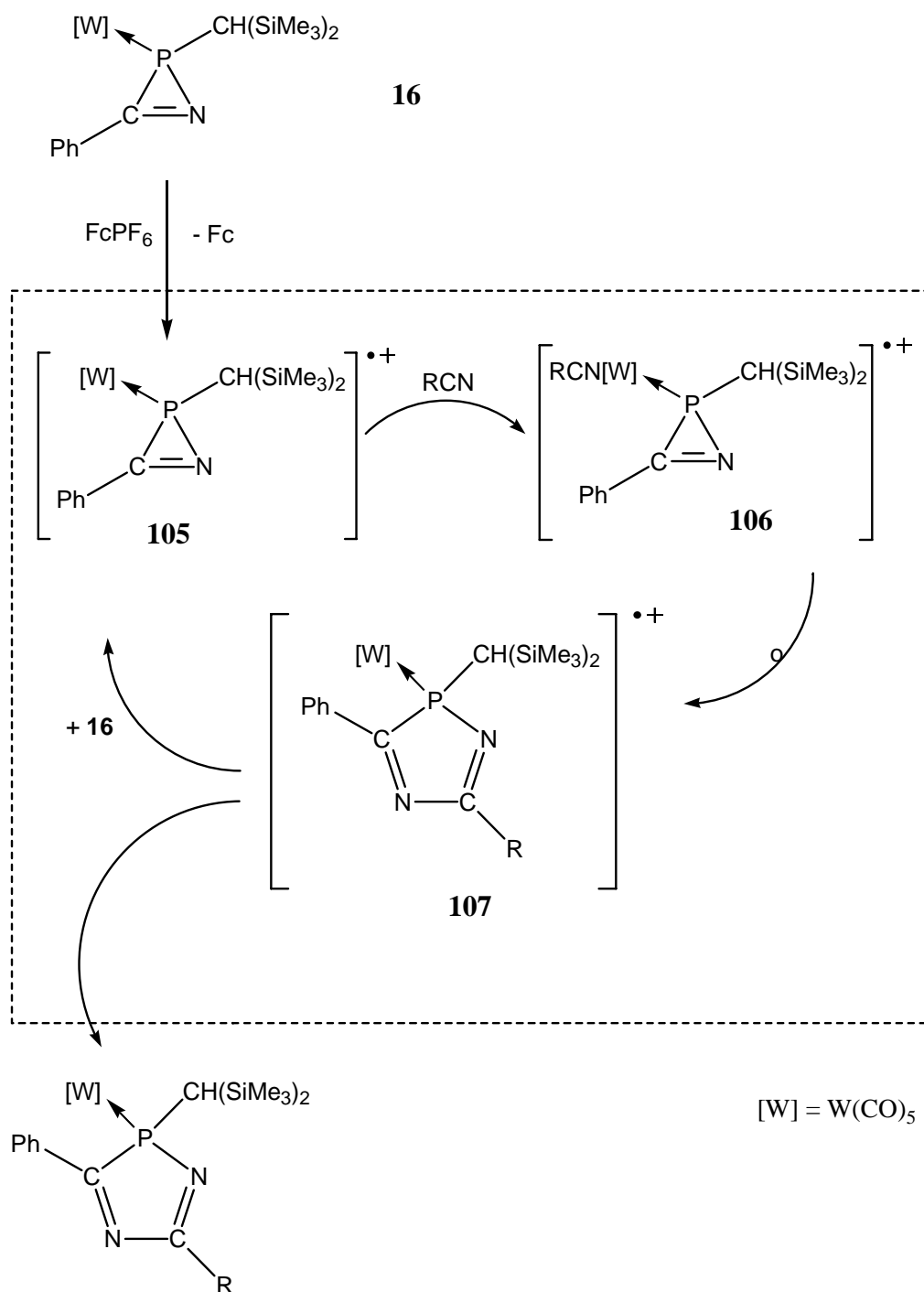


Verb.	R
102	<i>p</i> -OH
103	<i>o</i> -OH
104	<i>p</i> -NH ₂
105	<i>o</i> -NH ₂

Abbildung 29. Produkte aus Reaktionen mit 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16**.

Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der ferroceniumhexafluorophosphat-induzierten Ringerweiterungsreaktion

Die hier durchgeführten Untersuchungen lassen im Falle des Ferroceniumhexafluorophosphates einen oxidativ induzierten Radikalkettenmechanismus als möglich erscheinen. Dabei könnte in einem ersten Schritt der 2*H*-Azaphosphirenkomplex zum Radikalkation oxidiert werden. Dieses reaktive Intermediat könnte durch Aufnahme eines Nitrils (oder Ketons bzw. Aldehyds) in die Ligandensphäre des Übergangsmetallzentrums und anschließender Umlagerung zum 17-Elektronenkomplex **x** weiterreagieren. Der Eintritt eines weiteren 2*H*-Azaphosphirenkomplexes in den Reaktionscyclus könnte durch Reduktion des Radikalkations den 5-gliedrigen Heterocyclus als Endprodukt ergeben (Schema 45).



Schema 45. Denkbare Mechanismus der hier untersuchten Ringerweiterung.

Eine mögliche Erklärung für das Ablauf der Reaktion, obwohl die Oxidationspotentiale der eingesetzten Reagenzien zu niedrig im Vergleich zum durch CV-Messungen ermittelten Oxidationspotential von Komplex **16** sind, könnte darin liegen, dass ein geringer Anteil des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes oxidiert wird und ein Gleichgewichtszustand vorliegt. Dieser kleine Anteil würde einen ECT-Mechanismus zu starten.

Im Falle von reinen Lewissäuren, die ebenfalls eine Ringerweiterung induzierten, ist ein ECT-Mechanismus jedoch nicht plausibel. Hier könnte man eine Aktivierung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes durch eine Lewis/Säure-Base-Wechselwirkung annehmen, wobei das Ringstickstoffatom des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **16** als Donorzentrum fungieren würde.

Abschliessend sollte festgehalten werden, dass die substöchiometrisch induzierte Ringerweiterung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen in vielen Fällen selektiv zu komplexen 5-gliedrigen Phosphorheterocylen mit dem PC=N-Strukturelement führte und diese Ringerweiterung aufgrund der unterschiedlichen Natur der eingesetzten Reagenzien jedoch vermutlich auf zwei verschiedenen Reaktionspfaden erfolgt.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeines

6.1.1. Arbeitstechniken

Alle durchgeführten Versuche wurden in DURAN-Glasapparaturen unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Der Feuchtigkeitsausschluss wurde durch Evakuieren der Apparatur und anschließendes Ausheizen mit einer Heißluftpistole erreicht. Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet, der über einen BTS-Katalysator nachgereinigt wurde. Die Trocknung erfolgte durch Kieselgel und Phosphorpentoxid. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden¹ getrocknet und über Natriumdraht bzw. Molekularsieb (2 Å) in Braunglasflaschen unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Reaktionsbedingungen zu den Einschubreaktionen der 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **43a-45a** und **16** wurden durch Vorversuche in NMR-Röhrchen optimiert. Hierbei wurde meistens folgender Ansatz verwendet: 0,1 mmol 2*H*-Azaphosphirenkomplexes in 0,3 ml Dichlormethan und 0.02 mmol Ferroceniumhexafluorophosphat.

6.1.2. Meßmethoden und Geräte

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi bestimmt. Die erhaltenen Werte sind unkorrigiert.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden im Analysenlabor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Als Geräte wurden Gaschromatographen der Firma Carlo Erba oder der Firma Elementa (Typ Vario EL) eingesetzt.

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde, soweit nicht anders angegeben, die Elektronenstoßionisation (70 eV) verwendet. In den Versuchsbeschreibungen ist nur eine Auswahl der detektierten Ionen angegeben (Massenzahl, relative Intensität in Prozent).

NMR – Spektren:

Die NMR-Spektren sind mit einem Spektrometer vom Typ Bruker AC-200 aufgenommen worden.

^1H -NMR: Messfrequenz 200.1 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.

^{13}C -NMR: Messfrequenz 50.3 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.

^{31}P -NMR: Messfrequenz 81.0 MHz, Standard Phosphorsäure (85%), extern.

Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sind, soweit nicht anders angegeben, protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen worden. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen gegenüber dem Standard durch negative und Tieffeldverschiebungen durch positive Vorzeichen gekennzeichnet sind. Als deuterierte Lösungsmittel standen Benzol- d_6 , Aceton- d_6 , Chloroform- d_1 sowie Acetonitril- d_3 zur Verfügung, die vor der Benutzung entgast wurden. Bei Reaktionsverfolgungen wurden C_6D_6 -Kapillaren als Lock-Substanz zugesetzt.

FT - IR – Spektren:

Die IR-Spektren wurden in einem Spektrometer des Typs Biorad 165 aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Pressling vermessen, Flüssigkeiten als Film auf Kaliumbromid-Platten.

Kristallstrukturanalyse:

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Flächenzähler vom Typ Bruker Smart 1000 CCD durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit SHELL XS 97 und Verfeinerung mit SHELL XL 97.

ESR-Spektren:

Die ESR-Spektren wurden mit einem ESR-Spektrometer des Typs ESP-300 von Bruker im X-Band (9.5 GHz) aufgenommen.

Cyclovoltamogramme:

Die Cyclovoltamogramme wurden mit einer Messapparatur des Typs Potentioscan POS 88 der Firma Wenking gemessen. Als Elektrodenmaterial wurde Platin für die beiden Elektroden verwendet. Als Referenzelektrode kam eine Ag / AgCl-Elektrode zum Einsatz.

6.1.3. Sonstiges

Folgende Verbindungen waren kommerziell erhältlich:

- Methyllithium (1.6 M Hexanlösung, Merck)
- *n*-Butyllithium (1.6 M Hexanlösung, Aldrich)
- *t*-Butyllithium (1.6 M Hexanlösung, Aldrich)
- Wolframhexacarbonyl (Aldrich)
- Ammoniak (Linde)
- Brombenzol (Merck)
- Chlortrimethylsilan (Aldrich)
- 2-Pyridinnitril (Aldrich)
- 1,4-Dicyanobenzol (Aldrich)
- 1,3-Dicyanobenzol (Aldrich)
- 1,2-Dicyanobenzol (Aldrich)
- 2-Furannitril (Aldrich)
- 2-Thiophennitril (Aldrich)
- 3-Thiophennitril (Aldrich)
- 2-Cyano-1,5-dimethylpyrol (Aldrich)
- 2-Bromtoluol (Aldrich)
- 2-Bromanisol (Aldrich)
- Ferrocen (stand als Präparat des Fortgeschrittenenpraktikums zur Verfügung)

Folgende Chemikalien wurden nach den angegebenen Literaturstellen synthetisiert:

- Ferroceniumhexafluorophosphat^[2]
- o-Brom-(*N,N*-Dimethyl)anilin^[3]
- 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **16**^[4]
- Ethoxy(ferrocenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0)^[5]
- [Amino(phenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0)]^[5]
- [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan **42**^[6]

6.1.4. Entsorgung

Die Entsorgung von Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften (gemäß der Gefahrstoffverordnung) durchgeführt. Alle in diesem Sinne anfallenden Arbeiten wurden unter dem Abzug und mit entsprechender Schutzausrüstung durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Schwermetalle wurden in die Oxide bzw. Sulfide überführt und nach Trocknung den Feststoffabfällen zugeführt. Kieselgel- und Aluminiumoxidreste wurden ebenfalls in die Feststoffabfälle gegeben. Alkalimetallrückstände wurden mit Isopropanol und Ethanol in die Alkoholate überführt und anschließend hydrolysiert. Die Lösungen wurden ebenfalls den Lösungsmittelabfällen zugeführt.

6.2. Darstellung der 2H-Azaphosphirenkomplexe 43a-45a und 51

6.2.1. Darstellung der Carbenkomplexe 36a-38a und 39a-41a

6.2.1.1. Synthese von {[Ethoxy-(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} (36a)

Ein Gemisch aus 40 ml Diethylether, 2.6 g (15 mmol) 2-Bromtoluol und 10 ml *n*-BuLi (15 mmol; 1.6 M in Hexanfraktion) wird zu einer Suspension von 5.3 g (15 mmol) Wolframhexacarbonyl in 20 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 mL stickstoffgesättigtem Wasser aufgenommen und mit 100 mL *n*-Pentan überschichtet. Danach werden 3.13 g (16.5 mmol) unter starkem Rühren portionsweise dazugegeben, wobei das entstehende {[Ethoxy-(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} in die Pentanphase übergeht. Die organische Phase wird über eine kurze Säule (SiO₂ mit MgSO₄ überschichtet, Verhältnis 1:4) filtriert. Einengen im Vakuum und anschließende Umkristallisation aus *n*-Pentan ergibt {[Ethoxy-(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}.

Summenformel: C₁₅H₁₂O₆W; rel. Molekülmasse: 472.0 g/mol.

Ausbeute: 74% (5.32 g), roter Feststoff; Schmelzpunkt: 48°C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.56 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, O-CH₂CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 4.91 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, O-CH₂CH₃), 7.10 (m_c, 4H, Ar).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 14.4 (s, O-CH₂CH₃), 18.6 (s, CH₃), 95.1 (s, O-CH₂CH₃), 124.8 (s, Ar), 127.9 (s, Ar), 130.2 (s, Ar), 196.6 (s, *cis*-CO), 203.0 (s, *trans*-CO).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 472$ ($[\text{M}^+]$, 40), 444 ($[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 60), 359 ($[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$, 65), 330 ($[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 100).

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	38.16%	38.39%
H	2.56%	2.58%

6.2.1.2. Synthese von {[Ethoxy-(2-*N,N*-dimethylaminophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} (38a)

Ein Gemisch aus 40 ml Diethylether, 3 g (15 mmol) 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin^[3] und 10 ml *n*-BuLi (15 mmol; 1.6 M in Hexanfraktion) wird zu einer Suspension von 5.3 g (15 mmol) Wolframhexacarbonyl in 20 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 mL stickstoffgesättigtem Wasser aufgenommen und mit 100 mL *n*-Pentan überschichtet. Danach werden 3.13 g (16.5 mmol) unter starkem Rühren portionsweise dazugegeben, wobei das entstehende {[Ethoxy-(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} in die Pentanphase übergeht. Die organische Phase wird über eine kurze Säule (SiO_2 mit MgSO_4 überschichtet, Verhältnis 1:4) filtriert. Einengen im Vakuum und anschließende Umkristallisation aus *n*-Pentan ergibt {[Ethoxy-(2-*N,N*-dimethylaminophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)}. Das entstehende Produkt fällt als rotes Pulver an, welches sich jedoch überraschend schnell zersetzt, so dass keine zufriedenstellenden Elementaranalysenergebnisse erhalten werden konnten.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{W}$; rel. Molekülmasse: 501.13 g/mol.

Ausbeute: 71% (5.2 g), roter Feststoff.

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 0.81$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$), 2.13 (s, 6H, NCH_3), 4.14 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$), 7.10 (m, 4H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 13.1$ (s, $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$), 43.2 (s, NCH_3), 78.1 (s, $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$), 117.2 (s, Ar), 128.6 (s, Ar), 145.7 (s, Ar), 196.6 (s, *cis*-CO), 203.0 (s, *trans*-CO); 330.5 ($\text{W}=\text{C}$).

6.2.1.3. Synthese von {[Amino(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} (39a)

{[Ethoxy-(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} **36a** wird in 50 mL Diethylether gelöst und es wird solange Ammoniak durch die Lösung geleitet, bis diese sich von rot nach gelb verfärbt (Reaktionskontrolle via Dünnschichtchromatographie, Laufmittel Petrolether). Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen. Man erhält {[Amino(2-methylphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} als gelben Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_5\text{W}$; rel. Molekülmasse: 443.1 g/mol.

Ausbeute: 72% (4.8 g), gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 108°C .

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.26$ (s, 3H, Ar- CH_3), 6.90 (m_c , 1H, *o*-Ar), 7.18 (m_c , 3H, *m,p*-Ar), 8.53 (s, 1H, NH), 8.82 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 19.2$ (s, Ar- CH_3), 121.3 (s, Ar), 126.8 (s, *o*-Ar), 127.9 (s, Ar), 130.8 (s, Ar), 153.1 (s, *i*-Ar), 197.9 (s, $^1J_{\text{C,W}} = 128.4$ Hz, *cis*-CO), 203.7 (s, $^1J_{\text{C,W}} = 125.4$ Hz, *trans*-CO), 272.3 (s, $^1J_{\text{C,W}} = 88.5$ Hz, $\text{W}=\text{C}$).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 443$ ($[\text{M}^+]$, 55), 331 ($[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$, 100), 303 ($[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 90).

IR (KBr):

$\nu = 2066$ (m), 1943 (s), 1895 (s), 1870 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	35.24%	34.48%
H	2.15%	2.03%
N	3.16%	3.05%

6.2.1.4. Synthese von {[Amino(2-*N,N*-dimethylaminophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} (41a)

{[Ethoxy-(2-dimethylaminophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} **37a** wird in 50 mL Diethylether gelöst und es wird solange Ammoniak durch die Lösung geleitet, bis diese sich von rot nach gelb verfärbt (Reaktionskontrolle via Dünnschichtchromatographie, Laufmittel Petrolether). Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen. Man erhält {[Amino(2-dimethylaminophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} als gelben Feststoff.

Summenformel: C₁₄H₁₂N₂O₅W; rel. Molekülmasse: 471.5 g/mol).

Ausbeute: 68% (4.8 g), gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 103°C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 2.72 (s, 6H, NCH₃), 7.06 (m_c, 2H, Ar), 7.29 (m_c, 2H, Ar), 8.74 (s, 1H, NH), 9.87 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 44.7 (s, NCH₃), 119.3 (s, Ar), 124.8 (s, Ar), 130.2 (s, Ar), 132.4 (s, Ar), 142.4 (s, Ar), 148.3 (s, *i*-Ar), 199.9 (s, *cis*-CO), 207.2 (s, *trans*-CO), 268.8 (s, W=C).

MS (EI (70 eV), ¹⁸⁴W):

m/z = 472 ([M⁺], 5), 444 ([M⁺-1CO], 50), 416 ([M⁺-2CO], 40), 388 ([M⁺-3CO], 35), 386 ([M⁺-2CO-2CH₃], 33), 360 ([M⁺-4CO], 40), 358 ([M⁺-3CO-2CH₃], 40), 332 ([M⁺-5CO], 80), 330 ([M⁺-4CO-2CH₃], 100).

IR (KBr):

ν = 2058 (w), 1917 (s), 1894 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	35.62%	34.39%
H	2.56%	2.57%
N	5.93%	5.21%

6.2.1.5 Synthese von {[Amino(2-methoxyphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} (40a)

{[Ethoxy-(2-methoxyphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} **38a** wird in 50 mL Diethylether gelöst und es wird solange Ammoniak durch die Lösung geleitet, bis diese sich von rot nach gelb verfärbt (Reaktionskontrolle via Dünnschichtchromatographie, Laufmittel Petrolether). Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen. Man erhält {[Amino(2-methoxyphenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} als gelben Feststoff.

Summenformel: C₁₃H₉NO₆W; rel. Molekülmasse: 458.99 g/mol.

Ausbeute: 72% (5.3 g), gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 108°C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 3.85 (s, 3H, OCH₃), 7.09 (m_c, 3H, Ar), 7.31 (m_c, 1H, Ar), 8.54 (s, 1H, NH), 8.96 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 55.4 (s, OCH₃), 111.3 (s, Ar), 120.7 (s, Ar), 126.1 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 140.5 (s, Ar), 151.7 (s, Ar), 198.4 (s, *cis*-CO), 203.9 (s, *trans*-CO), 264.5 (s, W=C).

MS (EI (70 eV), ¹⁸⁴W):

m/z = 459(10) [M⁺], 347 (80) [M⁺-4CO], 317 (100) [M⁺-5CO].

IR (KBr):

ν = 2064 (m), 1980 (s), 1937 (s), 1890 (vs) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	35.24%	34.48%
H	2.15%	2.03%
N	3.16%	3.05%

6.2.2 Synthese der *o*-arylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe 43a-45a

6.2.2.1 Synthese von {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-(2-methylphenyl)-2*H*-azaphosphiren- κ P]pentacarbonyl]wolfram(0)} (43a)

443 mg (1 mmol) {[Amino(2-methylphenyl)carben]pentacarbonyl]wolfram(0)} **39a** und 225 mg (1 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan **42** werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 4 ml Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , -10°C , PE/Diethylether 95/5).

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NO}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 631.3 g/mol).

Ausbeute: 92% (630 mg), gelb-oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 107°C .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

1.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, SiCH_3), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, SiCH_3), 20.7 (s, Ar-CH_3), 26.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 23.8$ Hz, CH), 125.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 14.1$ Hz, Ar), 126.6 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 131.8 (s, Ar), 133.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 9.5$ Hz, Ar), 140.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.7$ Hz, Ar), 191.9 (s, PCN), 196.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.0$ Hz, *cis*-CO), 197.7 (s, $^2J_{\text{P,C}} = 35.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

128.3 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 292.8$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 631(5) [\text{M}^+]$, $73(100) [\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+]$.

IR (KBr):

$\nu = 2072(\text{m})$, $1987(\text{w})$, $1963(\text{s})$, $1943(\text{s})$, $1923(\text{vs}) \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	38.04%	37.60%
H	4.15%	4.26%
N	2.22%	2.21%

6.2.2.2 Synthese von *{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-(2-N,N-dimethylaminophenyl)-2H-azaphosphiren- κP]-pentacarbonylwolfram(0)} (45a)*

472 mg (1 mmol) {[Amino(2-N,N-dimethylaminophenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)} **37a** und 225 mg (1 mmol) Chlor(Bis(trimethylsilyl)methylen)phosphan **42** werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 4 ml Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , -10°C , PE/Diethylether 95/5).

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 660.1 g/mol).

Ausbeute: 48% (269 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 92°C .

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 0.02$ (s, 9H, SiCH_3), 0.29 (s, 9H, SiCH_3), 0.68 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, CH), 2.54 (s, 6H, NCH_3), 6.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.33 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 6.78 (ddd, br, 1H, Ar), 7.04 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.78 \text{ Hz}$, 1.72 Hz , 1H, Ar), 8.09 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.72 \text{ Hz}$, 1.67 Hz , 1H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 1.3$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, SiCH_3), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, SiCH_3), 27.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 24.3$ Hz, CH), 44.3 (s, NCH_3), 112.8 (s, Ar), 118.4 (s, Ar), 120.5 (s, Ar), 128.3 (s, Ar), 135.7 (s, Ar), 154.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, Ar), 187.8 (s, PCN), 196.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.8$ Hz, *cis*-CO), 198.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 35.1$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = -125.1$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 292.8$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

660 (5) [M^+], 486 (80) [$(\text{OC})_4\text{WPCNCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$], 458 (25) [$(\text{OC})_3\text{WPCNCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$], 430 (45) [$(\text{OC})_2\text{WPCNCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$], 146 (25) [$\text{C}_4\text{H}_4(\text{NMe}_2)\text{CN}^+$], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$].

IR (KBr):

$\nu = 1920.5$ (vs), 1951.2 (s), 1987 (w), 2071 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	38.19%	37.51%
H	4.43%	4.56%
N	4.24%	3.83%

6.2.2.3 Synthese von $\{[2\text{-Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl-3-(2-methoxyphenyl)-2H-azaphosphiren-}\kappa\text{P}]\text{pentacarbonylwolfram}(0)\}$ (**44a**)

443 mg (1 mmol) $\{[\text{Amino}(2\text{-}N,N\text{-methoxyphenyl})\text{carben}]\text{pentacarbonylwolfram}(0)\}$ **38a** und 225 mg (1 mmol) $[\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methylen}]\text{chlorphosphan}$ **42** werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 4 ml Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , -10°C , PE/Diethylether 95/5).

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NO}_6\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 647.41 g/mol.

Ausbeute: 72% (616 mg), gelb-oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 92°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 0.05$ (s, 9H, SiCH_3), 0.31 (s, 9H, SiCH_3), 0.64 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 2.9$ Hz, 1H, CH), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 6.85 (m_c, 1H, Ar), 7.10 (m_c, 1H, Ar), 7.60 (m_c, 1H, Ar), 7.95 (m_c, 1H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 1.2$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, SiCH_3), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, SiCH_3), 27.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.1$ Hz, CH), 55.8 (s, OCH_3), 111.9 (s, Ar), 115.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.1$ Hz, Ar), 121.7 (s, Ar), 130.0 (s, Ar), 135.8 (s, Ar), 158.9 (s, Ar), 189.6 (s, PCN), 196.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, *cis*-CO), 198.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 35.9$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = -110.2$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 294.6$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 647(5)$ [M^+], $574(10)$ [M-SiMe_3^+], $486(80)$ [$(\text{OC})_4\text{WPCNCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$], $430(100)$ [$(\text{OC})_2\text{WPCNCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$], $133(25)$ [$\text{C}_4\text{H}_4(\text{OMe})\text{CN}^+$], $73(100)$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$].

6.2.3. Synthese des 3-ferrocenylsubstituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes

51

6.2.3.1 Synthese von Amino(ferrocenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0) (49)

3.7 g Ferrocen (20 mmol) werden in 20 mL THF gelöst und auf -70°C abgekühlt. Zu der Lösung werden 15 mL (22.5 mmol) t-Butyllithium langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung bräunlich verfärbt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionslösung weitere 15 min bei -70°C gerührt und anschließend innerhalb von 90 min auf Raumtemperatur aufgetaut. Das entstandene Monolithioferrocen wird in einen Tropftrichter überführt und langsam zu einer Suspension von 5.3 g (15 mmol) Wolframhexacarbonyl getropft, wobei sich die Lösung rötlich verfärbt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Der verbleibende bräunliche Rückstand wurde in 100 mL N₂-gesättigtem Wasser aufgenommen und mit 100 mL *n*-Pentan überschichtet. Anschließend wurden unter starkem Rühren 3.8 g (20 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat zugegeben, wobei Ethoxy(ferrocenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0) in die organische Phase übergeht, welche sich rotviolett färbt.

Die organische Phase wird abdekantiert und die verbleibende wässrige Phase zwei Mal mit jeweils 100 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeeengt und der verbleibende violette Rückstand in 80 mL Diethylether aufgenommen. In die Lösung wird solange Ammoniak eingeleitet, bis kein Ethoxy(ferrocenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0) mehr vorhanden ist (Reaktionskontrolle via Dünnschichtchromatographie, Laufmittel Petrolether). Die Lösung verfärbt sich während des Einleitens von violett nach orange.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt und der verbleibende orange Feststoff einer Säulenchromatographie unterworfen. Die erste Fraktion (0°C, SiO₂, 5x4 cm, Pentan) enthielt nicht umgesetztes Ferrocen und Wolframhexacarbonyl. Einengen der 2. Fraktion (0°C, SiO₂, 6x4 cm, Pentan / Diethylether 1:1) ergab Amino(ferrocenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0) als orangefarbenen Feststoff.

Summenformel: C₁₆H₁₁FeNO₅W; rel. Molekülmasse: 537.95 g/mol.

Ausbeute: 2.6 g (25 % bezogen auf $\text{W}(\text{CO})_6$; oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 141°C

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 4.25$ (s, 5H, Cp / unsubst.), 4.71 (m, 2H, Cp- H^3 / H^4), 4.74 (m, 2H, Cp- H^2 / H^5), 7.95 (s br, 1H, NH), 8.50 (s br, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 70.6$ (s, Cp / unsubst.), 70.9 (s, Cp-C2 / C5), 73.6 (s, Cp-C3 / C4), 88.6 (s, Cp-C1), 198.9 (s, *cis*-CO), 202.7 (s, *trans*-CO), 254.8 (s, W=C).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 121$ (32) [FeCp], 397 (100) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 425 (15) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 453 (24) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 481 (21) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 537 (30) [M^+].

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	35.79%	36.34%
H	2.06%	2.31%
N	2.61%	2.45%

6.3.2.2 Darstellung des 3-ferrocenylsubstituierten 2H-Azaphosphirenkomplexes 51

2g (3.7 mmol) Amino(ferrocenyl)carbenpentacarbonylwolfram(0) werden in 45 ml Diethylether und 0.8g (3.7 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan **42** gelöst. Die tiefrote Reaktionslösung wird mit 16 mL Triethylamin versetzt und 42 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei Triethylammoniumchlorid ausfällt. Die Reaktionskontrolle erfolgte via ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch

Säulenchromatographie (-10°C, SiO₂, 5x4 cm, Petrolether / Diethylether 95:5) gereinigt und das Produkt als oranger Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₃H₂₈NO₅PSi₂W; reel. Molekülmasse: 725.01 g/mol.

Ausbeute: 1.41 g (41%), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 101°C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.07 (s, 9H, SiMe₃), 0.17 (s, 9H, SiMe₃), 0.63 (d, ²J_{P,H} = 2.7 Hz, 1H, CH), 4.01 (s, 5H, Cp), 4.62 (m, 2H, Cp-H³ / H⁴), 4.88 (m, 2H, Cp-H³ / H⁴).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

δ = 1.3 (d, ³J_{P,C} = 3.8 Hz, SiMe₃), 2.1 (d, ³J_{P,C} = 2.7 Hz, SiMe₃), 28.7 (d, ¹J_{P,C} = 23.3 Hz, CH), 69.2 (d, ²J_{P,C} = 17.7 Hz, Cp-C¹), 70.1 (d, ³J_{P,C} = 5.6 Hz, Cp-C), 70.6 (s, Cp-C / unsubst.), 71.2 (s, Cp), 72.7 (s, Cp-C), 73.4 (s, Cp-C), 192.1 (d, ¹⁺²J_{P,C} = 3.6 Hz, PCN), 196.8 (d, ²J_{P,C} = 9.0 Hz, *cis*-CO), 198.1 (d, ²J_{P,C} = 35.5 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆):

δ = -116.1 (s, ³J_{P,W} = 295.6 Hz).

MS (EI (70 eV), ¹⁸⁴W):

m/z = 211 (43) [Fc-CN], 515 (18) [M⁺-Fc-CN], 603 (5) [M⁺-Fe-Cp], 726 (5) [M⁺].

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	38.09%	40.12%
H	3.89%	4.15%
N	1.93%	2.17%

6.3 Einschubreaktionen

6.3.1 Einschubreaktionen von Nitrilen

6.3.1.1 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(2-{1,5-dimethylpyrrol}-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol-κP)]wolfram(0)} (57)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 600 mg (5 mmol) 1,5-Dimethyl-2-cyanopyrrol in 5 ml Toluol gelöst, mit 120 mg (0.4 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 20°C, PE/Ether 97.5/2.5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 737.5 g/mol).

Ausbeute: 54 % (398 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 123°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = - 0.10 (s, 9H, SiMe_3), 0.52 (s, 9H, SiMe_3), 1.19 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.9$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 2.37 (s, 3H, CMe), 4.08 (s, 3H, NMe), 6.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.9$ Hz, 1H, 3-pyril), 7.52 (mc, 5H, *m*-, *p*-Ph, 4-pyril), 8.23 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz 2H, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.7$ Hz, SiMe_3), 13.0 (s, CMe), 19.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 5.4$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 109.0 (s, 4-pyril), 122.4 (s, 3-pyril), 127.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.1$ Hz, 2-pyril), 128.7 (s, *m*-Ph), 131.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, *o*-Ph), 132.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.5$ Hz, *i*-Ph), 132.9 (s, *p*-Ph), 139.7 (s, 5-pyril), 162.3 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 5.8$, PCN), 197.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.4$ Hz, *cis*-CO), 197.0 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.7$ Hz, PCN), 198.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 108.4 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 233.9$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

$m/z = 726$ (8) $[\text{M}^+]$, 698 (16) $[\text{M}^+ - 1 \text{ CO}]$, 670 (32) $[\text{M}^+ - 2 \text{ CO}]$, 642 (5) $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$, 533 (52) $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO} - \text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2^+]$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3^+]$.

IR (KBr):

$\nu = 2071$ (m, CO), 1994 (s, CO), 1926 (s, sh, CO), 1873 (s, CO) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	42.22%	42.29%
H	4.51%	4.50%
N	5.48%	5.51%

6.3.1.2 Synthese von *{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(2-furyl)-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol- κ P]wolfram(0)}* (**58**)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 0.2 mL (2 mmol) 2-Cyanofuran in 5 ml Toluol gelöst, mit 120 mg (0.4 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 20°C, PE/Ether 97.5/2.5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 710.5 g/mol).

Ausbeute: 57 % (404 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 119°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = -0.10$ (s, 9H, SiMe_3), 0.54 (s, 9H, SiMe_3), 1.16 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 4.1$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 6.64 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz 2H, 4-furanyl), 7.56 (m_c, 4H, *m*-, *p*-Ph, 4-pyryl), 7.72 (m_c, $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, 5-furanyl), 8.21 (dd, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz 2H, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, SiMe_3), 18.8 (d, $^1J_{\text{P,c}} = 5.2$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 112.5 (s, 4-furanyl), 119.6 (s, 3-furanyl), 128.9 (s, *m*-Ph), 131.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, *o*-Ph), 132.2 (d, $^2J_{\text{P,c}} = 22.7$ Hz, *i*-Ph), 133.6 (s, *p*-Ph), 147.4 (s, 5-furanyl), 149.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 14.5$ Hz, 2-furanyl), 160.2 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 3.8$, PCN), 197.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.4$ Hz, PCN), 202.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.7$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 110.6 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 230.6$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

m/z = 710 (11) [M^+], 682 (11) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 654 (85) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 626 (5) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 533 (52) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO} - \text{C}_5\text{H}_3\text{NO}^+$], 477 (52) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO} - \text{C}_5\text{H}_3\text{NO}^+$], 73 (100) [$[\text{SiMe}_3]^+$].

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	40.57%	40.72%
H	3.83%	3.83%
N	3.94%	3.94%

6.3.1.3 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(2-thienyl)-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol- κP]wolfram(0)} (59)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 0.5 mL (1.5 mmol) 2-Thiophencarbonsäurenitril in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 10°C, PE/Ether 97.5/2.5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{PSSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 726.1 g/mol.

Ausbeute: 51 % (371 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 112°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = -0.09$ (s, 9H, SiMe_3), 0.53 (s, 9H, SiMe_3), 1.19 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 4.0$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 7.24 (m_c , 1H, 3-thienyl), 7.57 (m_c , 4H, *m*-, *p*-Ph, 4-thienyl), 8.22 (m_c , 1H, 5-thienyl), 8.24 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz 2H, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.9$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, SiMe_3), 18.9 (d, $^1J_{\text{P,c}} = 5.0$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 128.5 (s, thienyl), 128.9 (s, *m*-Ph), 131.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, *o*-Ph), 132.3 (d, $^2J_{\text{P,c}} = 22.5$ Hz, *i*-Ph), 133.1 (s, thienyl), 133.6 (s, *p*-Ph), 138.5 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 14.4$ Hz, 2-thienyl), 164.4 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 4.0$ Hz, PCN), 197.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.3$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.4$ Hz, PCN), 201.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 110.5$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 229.5$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 726$ (8) [M^+], 698 (16) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 670 (32) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 642 (5) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 533 (5) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO} - \text{C}_5\text{H}_3\text{NS}^+$], 73 (100) [SiMe_3^+].

IR (KBr):

$\nu = 2952$ (w, CH), 2899 (w, CH) 2073 (s, CO), 2001 (s, CO), 1909 (s, sh, CO), 1413 (m, thienyl) 1253 (m, thienyl) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	39.69%	39.82%
H	3.75%	3.70%
S	4.41%	4.64%
N	3.86%	3.79%

6.3.1.4 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(3-thienyl)3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol- κP]wolfram(0)} (60)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 0.5 mL (1.5 mmol) 3-Thiophencarbonsäurenitril in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 10°C, PE/Ether 97.5/2.5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{PSSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 726.1 g/mol).

Ausbeute: 52 % (378 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 112°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.00 (s, 9H, SiMe_3), 0.64 (s, 9H, SiMe_3), 1.30 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 4.1$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 6.87 (mc, 1H, 4-thienyl), 7.65 (mc, 3H, *m*-, *p*-Ph), 7.99 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 5-thienyl), 8.34 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, SiMe_3), 18.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 126.6 (s, 2-thienyl), 128.1 (s, 5-thienyl), 128.6 (s, *m*-Ph), 131.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, *o*-Ph), 132.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.8$ Hz, *i*-Ph), 133.4 (s, *p*-Ph), 133.6 (s, 4-thienyl), 137.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 13.6$ Hz, 3-thienyl), 165.0 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 4.9$, PCN), 197.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.9$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.4$ Hz, PCN), 201.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 109.1 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 229.8$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

m/z = 726 (12) [M^+], 698 (26) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 670 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 533 (26) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO} - \text{C}_5\text{H}_3\text{NS}^+$], 477 (38) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO} - \text{C}_5\text{H}_3\text{NS}^+$], 73 (74) [SiMe_3^+].

IR (KBr):

ν = 2073 (s, CO), 2000 (s, CO), 1921 (s, sh, CO), 1253 (m, thienyl), 834 (w, thienyl) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	39.69%	39.34%
H	3.75%	3.98%
S	4.41%	4.36%
N	3.86%	3.46%

6.3.1.5 Versuchte Ringerweiterung von **16** in Gegenwart von 2-Pyridinnitril

617 mg (1 mmol) von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** und 312 mg (3 mmol) 2-Cyanopyridin wurden in 3 ml Toluol gelöst und mit 60 mg (0,2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 2 h Reaktionszeit (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) konnte ein Produkt bei einer Resonanz von 121 ppm als einziges Produkt im Spektrum nachgewiesen werden, welches zu einem Anteil von ca. 15 % gebildet wurde. Daraufhin wurde die Reaktionslösung weitergerührt, um das Edukt/Produkt-Verhältnis zugunsten des Produktes zu verbessern.

Es konnte jedoch keine relative Änderung der Signalverhältnisse der beobachtet werden. Lediglich das Signal-Rauschverhältnis wurde schlechter, was auf eine Verarmung der Lösung an Phosphorkernen hindeutet.

Variation der Eduktkonzentrationen und der Reaktionszeiten sowie der Einsatz von TCNE als Katalysator brachten keine brauchbaren Ergebnisse in Bezug auf eine optimierte Produktbildung.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , -2°C , 8x2 cm, Petrolether / Diethylether 87.5 / 12.5) der Reaktionslösung nach 2 h ergab ein hellgelbes Produkt, welches jedoch nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden konnte.

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 720.16 g/mol).

Ausbeute: 1.3 % (11 mg), hellgelber Feststoff; Schmelzpunkt: 104°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 111.7$ (s, $^1J(\text{P},\text{W}) = 228.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 170.1$ (d, $^{[2+3]}J(\text{P},\text{C}) = 5,2$ Hz, PNC), 196.8 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 36,3$ Hz, PCN).

6.3.1.6 Thermisch-induzierte Ringerweiterung von **16** in Gegenwart von 2-Pyridinnitril

617 mg (1 mmol) von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** und 312 mg (3 mmol) 2-Cyanopyridin wurden in 3 ml Toluol gelöst und 2 h bei 75°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wurde die Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , -2°C, 8x2 cm, Petrolether / Diethylether 87.5 / 12.5). Einengen der 3. Fraktion und Umkristallisation aus Diethylether ergab das Produkt als hellgelben Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 728.5 g/mol).

Ausbeute: 76 % (533 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 104°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.27 (s, 9H, SiMe_3), 1.37 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 7.2$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 1.59 (s br, 6H, NCH_2CH_2), 3.26 (m_c br, 4H, NCH_2), 7.38 (m_c, 1H, 4-Pyr), 7.81 (m_c, 2H, 3,5-Pyr), 8.69 (m_c, 1H, 6-Pyr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (s br, SiMe_3), 24.4 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.5 (s br, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 25.5 (s, NCH_2CH_2), 50.0 (s, NCH_2), 124.2 (s, Pyr), 124.7 (s, Pyr), 137.2 (s, 4-Pyr), 149.8 (s, 6-Pyr), 154.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 25.3$ Hz, Pyr), 160.4 ($^{[2+3]}\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.9$ Hz, PNC), 163.2 (s br, PNC), 197.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.5$ Hz, *cis*-CO), 200.3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 25.1$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 148.6 (s, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 256.7$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

m/z = 728 (4) [M^+], 700 (17) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 672 (28) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 644 (10) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 588 (62) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 294 (100) [$\text{WC}_6\text{H}_{10}\text{N}_2^+$], 73 (23) [SiMe_3^+].

IR (KBr) ν

ν = 2070 (s), 1987 (s), 1959(vs), 1911(vs), 1898(vs) (CO); 1578 (w), 1536 (m) cm^{-1} (C=N).

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	39.57%	39.15%
H	4.57%	4.57%
N	7.69%	7.54%

6.3.1.7 Einschubreaktion von 1,4-Dicyanobenzol

930 mg (1.5 mmol) 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 600 mg 1,4-Dicyanobenzol wurden in 6 mL Dichlormethan gelöst und mit 120 mg (0.02 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bis kein **16** mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie).

Das Lösungsmittel wurde nach Reaktionsende im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , 10x2 cm, -20°C, Petrolether / Diethylether 9/1).

Einengen der 2. Fraktion ergab Verbindung **67**, Einengen der 4. Fraktion Verbindung **70**.

Verbindung **67**:

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 745.5 g/mol.

Ausbeute: 29 % (217 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 92°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = -0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.55 (s, 9H, SiMe_3), 1.22 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 4.2$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 7.56 (m, 3H, *m*-, *p*-Ph), 7.84 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, *m*-Ar) 8.23 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, *o*-Ph), 8.62 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, *o*-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, SiMe_3), 18.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 5.0$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 115.4 (s, *p*-Ar), 118.4 (s, CN), 129.1 (s, *m*-Ph), 130.8 (s, *m*-Ar), 131.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, *o*-Ph), 132.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.7$ Hz, *i*-Ph), 132.5 (s, *o*-Ar), 134.0 (s, *p*-Ph), 137.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.4$ Hz, *i*-Ar), 167.4 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 4.1$ Hz, PNC), 197.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, *cis*-CO), 197.3 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.3$ Hz, PCN), 203.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 113.4$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 230.2$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 745$ (7) [M^+], 717 (9) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 689 (17) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 73 (100) [SiMe_3^+].

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	40.54%	41.17%
H	3.85%	4.55%
N	4.11%	4.33%

Verbindung **70** konnte nur durch Verwenden von Dichlormethan als Eluenz von der Säule gespült werden.

Verbindung **70**:

Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_4\text{W}_2$; rel. Molekülmasse: 1362.9 g/mol.

Ausbeute: 24 % (324 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 102°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = -0.10$ (s, 18H, SiMe_3), 0.56 (s, 18H, SiMe_3), 1.24 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 4.0$ Hz, 2H, CHSiMe_3), 7.57 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 8.23 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz 2H, *o*-Ph), 8.66 (s, 4H, *o*-, *m*-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.9$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.7$ Hz, SiMe_3), 18.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 129.0 (s, *m*-Ph), 130.8 (s, *o*, *m*-Ar), 131.5 (s, br, *o*-Ph), 132.3 (s, $^2J_{\text{P,C}} = 22.7$ Hz, *i*-Ph), 134.0 (s, *p*-Ph), 136.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.4$ Hz, *i*-Ar), 168.8 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 4.6$ Hz, PNC), 197.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.9$ Hz, *cis*-CO), 198.3 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.3$ Hz, PCN), 202.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 111.9$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 227.2$ Hz).

Da **70** noch größere Mengen an 1,4-Dicyanobenzol enthielt, welches auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht abgetrennt werden konnte, konnten keine zufriedenstellenden Massenspektren und Elementaranalysen nicht erhalten werden.

6.3.1.8 Einschubreaktion von 1,3-Dicyanobenzol

930 mg (1.5 mmol) 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 600 mg 1,3-Dicyanobenzol wurden in 6 mL Dichlormethan gelöst und mit 120 mg (0.02 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt bis kein **11** mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie).

Das Lösungsmittel wurde nach Reaktionsende im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , 10x2 cm, -20°C, Petrolether / Diethylether 9/1).

Einengen der 2. Fraktion ergab Verbindung **68**, Einengen der 4. Fraktion Verbindung **69a,b**.

Verbindung **68**:

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 745.5 g/mol.

Ausbeute: 29 % (217 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 92°C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 111.9$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 231.2$ Hz).

Verbindung **69a,b** konnte nur durch Verwenden von Dichlormethan als Eluenz von der Säule gespült werden.

Verbindung **69a,b**:

Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_4\text{W}_2$; rel. Molekülmasse: 1362.9 g/mol.

Ausbeute: 13 % (163 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 156°C (Zersetzung).

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.06 (s, 18H, SiMe_3), 0.57 (s, 18H, SiMe_3), 1.26 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.9$ Hz, 2H, CHSiMe_3), 7.57 (m_c , 6H, *m*-, *p*-Ph), 8.23 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz 2H, *o*-Ph), 8.73 (m_c , 3H, Ar), 9.64 (s, 1H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.7$ Hz, SiMe_3), 18.9 (d, $^1J_{\text{P,c}} = 3.9$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 128.9 (s, *m*-Ph), 129.4.8 (s, Ar), 133.8 (s, Ar), 131.9 (s, br, *o*-Ph), 132.4 (s, $^2J_{\text{P,c}} = 23.0$ Hz, *i*-Ph), 134.2 (s, *p*-Ph), 134.5 (s, Ar), 132.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 13.0$ Hz, *i*-Ar), 168.8 (d, $^{2+3}J_{\text{P,C}} = 5.1$ Hz, PNC), 197.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.1$ Hz, PCN), 202.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.9$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 112.2 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 227.6$ Hz), 112.4 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 228.2$ Hz), 2 Diastereomere.

6.3.1.9. Einschubreaktion von 1,2-Dicyanobenzol

617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenkomplex **16** und 390 mg (3 mmol) 1,2-Dicyanobenzol wurden in 3 ml Dichlormethan gelöst und mit 120 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt, wobei sich die Reaktionslösung augenblicklich dunkel verfärbte. Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab einen braunroten Feststoff, der der Verbindung **73** zugeordnet wurde. Aufgrund der schlechten Ausbeute und der Verunreinigung mit nicht umgesetzten Nitril konnten nur einige spektroskopische Daten bestimmt werden.

6.3.2 Einschub von Carbonylverbindungen

6.3.2.1 Synthese von $\{ \text{Pentacarbonyl}[2\text{-bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl-5,5-dimethyl-3-phenyl-}\Delta^3\text{-1,4,2-oxazaphospholen-}\kappa\text{P}]\text{wolfram}(0) \}$ (**90**)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 2 ml Aceton in 2 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR) wird das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO₂, - 15°C, PE/Ether 95/5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: C₂₂H₃₀NO₆PSi₂W; rel. Molekülmasse: 675.5 g/mol).

Ausbeute: 48% (324 mg), blass-gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 82°C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.02 (s, 9H, SiMe₃), 0.34 (s, 9H, SiMe₃), 1.50 (d, 1H, ²J_{P,H} = 1.3 Hz, CHSiMe₃), 1.67 (s, 3H, CMe), 1.71 (s, 3H, CMe), 7.52 (m_c, 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.19 (dd, 2H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, J_{H,X} = 2.2 Hz, *o*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 3.1 (d, ³J_{P,C} = 1.8 Hz, SiMe₃), 3.5 (³J_{P,C} = 2.7 Hz, SiMe₃), 28.5 (s, CH₃), 30.4 (s, CH₃), 36.0 (d, ¹J_{P,C} = 13.4 Hz, CH(SiMe₃)₂), 117.3 (^[2+3]J_{P,C} = 4.3 Hz, POC), 128.6 (s, *m*-Ph), 130.2 (d, ³J_{P,c} = 2.4 Hz, *o*-Ph), 132.5 (s, *p*-Ph), 133.4 (d, ²J_{P,C} = 24.9 Hz, *i*-Ph), 170.2 (d, ¹J_{P,C} = 15.8 Hz, PCN), 197.7 (d, ²J_{P,C} = 7.2 Hz, *cis*-CO), 199.3 (d, ²J_{P,C} = 26.5 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 135.4 (s, ¹J_{W,P} = 280.4 Hz).

MS (EI (70 eV), ¹⁸⁴W):

m/z = 675 (42) [M⁺], 647 (20) [M⁺ - CO], 619 (63) [M⁺ - 2 CO], 591 (95) [M⁺ - 3 CO], 535 (100) [M⁺ - 5 CO], 73 (84) [SiMe₃⁺].

IR (KBr):

ν_{CO} = 2075 (m), 1997 (m), 1949 (vs), 1908 (s).

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	39.11%	39.22%
H	4.44%	4.56%
N	2.07%	1.96%

6.3.2.2 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5,5-diethyl-3-phenyl- Δ^3 -1,4,2-oxazaphosphen- κP]wolfram(0)} (91)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 0.5 mL (5 mmol) Diethylketon in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 5d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 10°C, PE/Ether 95/5) aufgearbeitet. Das Produkt wird in der Kälte (-30°C) mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{NO}_6\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 703.5 g/mol).

Ausbeute: 34 % (240 mg), blass-gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 140°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.00 (s, 9H, SiMe_3), 0.32 (s, 9H, SiMe_3), 1.08 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH_3), 1.17 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH_3), 1.53 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 2.7$ Hz, CHSiMe_3), 1.88 (q, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH_2), 1.94 (q, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH_2), 7.54 (m, 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.12, (dd, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (s br, SiMe_3), 3.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, SiMe_3), 8.7 (s, CH_3), 9.4 (s, CH_3), 30.4 (s br, CH_2), 36.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 15.1$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 118.6 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 5.7$ Hz, POC), 128.5 (s, *m*-Ph), 130.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, *o*-Ph), 131.7 (s, *p*-Ph), 133.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.4$ Hz, *i*-Ph), 197.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.2$ Hz, *cis*-CO), 199.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 25.6$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 135.2 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 279.5$ Hz)

6.3.2.3 Synthese von Pentacarbonyl(2-(bistrimethylsilyl-methyl)-3-phenyl-1,4,2-oxazaphospha-spiro(4,5)-dec-3-en- κP)wolfram(0) (92)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **x** und 1 mL (11 mmol) Cyclohexanon in 4 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol)

Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 25°C, PE/Ether 90/10) aufgearbeitet. Das Rohprodukt, welches noch wenig Cyclohexanon enthält, wird in der Kälte (- 30°C) mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{NO}_6\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 715.4 g/mol).

Ausbeute: 44 % (314 mg), blass-gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 140°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.00 (s, 9H, SiMe_3), 0.40 (s, 9H, SiMe_3), 0.98 (mc, 2H, CH_2), 1.32 (mc, 2H, CH_2), 1.51 (s br, , 1H, CHSiMe_3), 1.86 (mc, 6H, CH_2), 7.23 (mc, 7.49 (mc, 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.12, (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,X}} = 2.2$ Hz, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 3.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.7$ Hz, SiMe_3), 3.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, SiMe_3), 21.8 (s, *p*- CH_2), 22.0 (s, *m*- CH_2), 23.9 (s, *m*- CH_2), 35.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 36.1 (*o*- CH_2), 36.3 (s, *o*- CH_2), 114.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz, POC), 128.6 (s, *m*-Ph), 130.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, *o*-Ph), 130.8 (s, *p*-Ph), 133.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 25.4$ Hz, *i*-Ph), 169.6 (d, $^{2+3}J_{\text{P,C}} = 15.4$ Hz, PCN), 198.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.2$ Hz, *cis*-CO), 199.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 26.3$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 136.4 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 273.4$ Hz)

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

m/z = 715 (30) [M^+], 687 (22) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 659 (64) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 631 (82) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 575 (76) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 73 (100) [SiMe_3^+].

IR (KBr):

ν_{CO} = 2071 (m), 1981 (m), 1960 (m), 1939 (vs), 1927 (vs).

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	41.96%	41.50%
H	4.79%	4.86%
N	1.96%	1.92%

6.3.2.4 Synthese von $\{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3,5-diphenyl-\Delta^3-1,4,2-oxazaphosphen-κP]wolfram(0)\}$ (84a,b)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **x** und 212 mg (2 mmol) Benzaldehyd in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO₂, - 10°C, PE/Ether 95/5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert. Es entstehen 2 Diastereomere bei der Reaktion.

Summenformel: C₂₆H₃₀NO₆PSi₂W; rel. Molekülmasse: 723.5 g/mol).

Ausbeute: 45 % (327 mg), blass-gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 131°C.

1H -NMR (CDCl₃):

δ = 0.00 (s, 9H, SiMe₃), 0.26 (s, 9H, SiMe₃), 1.45 (d, $^2J_{P,H}$ = 2.5 Hz, 1H, CHSiMe₃), 7.09 (s br, 1H, POCH), 7.28 (m_c, 3H, *m*-, *p*-Ph), 7.41 (m_c, 5H, Ar), 8.08 (d, 2H, $^2J_{P,H}$ = 7.3 Hz, *o*-Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃):

δ = 2.9 (d, $^3J_{P,C}$ = 1.7 Hz, SiMe₃), 3.3 (d, $^3J_{P,C}$ = 2.7 Hz, SiMe₃), 33.3 (d, $^1J_{P,C}$ = 16.8 Hz, CH(SiMe₃)₂), 108.1 (d, $^2J_{P,C}$ = 6.2 Hz, POC), 126.5 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 128.6 (s, Ar), 128.9 (s, *p*-Ph), 130.6 (d, $^3J_{P,C}$ = 2.8 Hz, *o*-Ph), 131.8 (s, *p*-Ph), 132.6 (s, $^3J_{P,C}$ = 25.3 Hz, *i*-Ph), 137.8 (d, $^3J_{P,C}$ = 3.5 Hz, *i*-Ar), 173.6 (d, $^{[2+3]}J_{P,C}$ = 13.3 Hz, PNC), 197.1 (d, $^2J_{P,C}$ = 7.3 Hz, *cis*-CO), 198.7 (d, $^2J_{P,C}$ = 28.3 Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃):

δ = 135.3 (s, $^1J_{W,P}$ = 280.2 Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 723$ (28) $[\text{M}^+]$, 695 (17) $[\text{M}^+ - 1 \text{ CO}]$, 667 (28), $[\text{M}^+ - 2 \text{ CO}]$, 639 (100) $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$
 583 (86) $[\text{M}^+ - 5 \text{ CO}]$, 73 (80) $[\text{SiMe}_3^+]$.

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	43.16%	42.98%
H	4.18%	4.17%
N	1.94%	1.80%

6.3.3 Umsetzungen mit funktionalisierten Nitrilen und Carbonylverbindungen

6.3.3.1 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl- Δ^3 -1,4,2-oxazaphospholen- κ P]wolfram(0)} (96a,b)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 122 mg (0.9 mmol) Parahydroxybenzaldehyd in 4 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 15°C, PE/Ether 95/5) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert. Es entstehen zwei Diastereomere bei der Reaktion (Verhältnis 9/1).

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NO}_7\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 739.6 g/mol).

Ausbeute: 45% (333 mg), blass-gelber Feststoff; Schmelzpunkt: 131°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.08 (s, 9H, SiMe_3), 0.33 (s, 9H, SiMe_3), 1.52 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 3.1$ Hz, CHSiMe_3), 6.83 (m_c, 2H, *m*-Ar), 7.11 (d, 1H $^3J_{\text{P,H}} = 2.2$ Hz, POCH), 7.33 (m_c, 2H, *o*-Ar), 7.56 (m_c, 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.15 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, *o*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, SiMe_3), 3.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, SiMe_3), 33.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 16.9$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 115.3 ($^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 7.9$ Hz, POC), 115.5 (s, *m*-Ar), 128.1 (s, *m*-Ph), 128.7 (s, *o*-Ar), 130.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, *o*-Ar), 130.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, *o*-Ph), 132.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 25.1$ Hz, *i*-Ph), 156.3 (s, *p*-Ar), 173.9 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, PCN), 197.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, *cis*-CO), 198.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 28.1$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 134.3 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 279.6$ Hz); 141.2. (s, $^1J_{\text{W,P}} = 279.6$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 739$ (7) $[\text{M}^+]$, 683 (20) $[\text{M}^+ - 2 \text{ CO}]$, 655 (44) $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$, 599 (51) $[\text{M}^+ - 5 \text{ CO}]$, 478 (20) $[\text{M}^+ - 5 \text{ CO} - \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2^+]$, 122 (100) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2^+]$, 73 (80) $[\text{SiMe}_3^+]$.

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	42.22%	41.59%
H	4.06%	4.37%
N	1.89%	1.82%

6.3.3.2 Synthese von *{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol-κP]wolfram(0)}* (102)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 113 mg (0.95 mmol) *p*-Hydroxybenzonnitril in 3 ml Dichlormethan gelöst und mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 15°C, PE/Ether 70/30) aufgearbeitet und das Produkt aus Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_6\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 736.4 g/mol.

Ausbeute: 62% (471 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 124°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 0.00$ (s, 9H, SiMe_3), 0.66 (s, 9H, SiMe_3), 1.37 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 3.3$ Hz, CHSiMe_3), 5.70 (s br, 1H, OH), 7.08 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, *m*-Ar), 7.65 (m_c, 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.36 (m_c, 2H, *o*-Ph), 8.56 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, *o*-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.9$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz, SiMe_3), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.2$ Hz, SiMe_3), 18.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 12.8$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 115.7 (s, *m*-Ar), 126.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.7$ Hz, *i*-Ar), 128.9 (s, *m*-Ph), 131.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, *o*-Ph), 132.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.1$ Hz, *i*-Ph), 132.9 (s, *o*-Ar), 133.4 (s, *p*-Ph), 159.5 (s,

p-Ar), 168.9 (d, $^{[2+3]}J_{P,C} = 5.4$ Hz, PNC), 197.2 (d, $^2J_{P,C} = 6.1$ Hz, *cis*-CO), 198.4 (d, $^{[1+4]}J_{P,C} = 22.3$ Hz, PCN), 201.7 (d, $^2J_{P,C} = 22.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃):

$\delta = 109.8$ (s, $^1J_{W,P} = 229.2$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 736$ ($[M^+]$), 680 ($[M^+ - 2 CO]$, 10), 652 ($[M^+ - 3 CO]$, 5), 73 ($[SiMe_3^+]$, 36).

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	42.33%	41.12%
H	3.93%	4.18%
N	3.80%	3.61%

6.3.3.3 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(2-hydroxyphenyl)-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol-κP]wolfram(0)} (103)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 110 mg (0.95 mmol) *o*-Hydroxybenzonitril in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO₂, - 10°C, PE/Ether 70/30) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: C₂₆H₂₉N₂O₆PSi₂W; rel. Molekülmasse: 736.2 g/mol.

Ausbeute: 64 % (472 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 117°C.

1H -NMR (CDCl₃):

$\delta = -0.09$ (s, 9H, SiMe₃), 0.58 (s, 9H, SiMe₃), 1.20 (d, $^2J_{P,H} = 3.7$ Hz, 1H, CHSiMe₃), 7.06 (m_c, 2H, Ar-C^{4,5}-H), 7.61 (m_c, 4H, *m*-, *p*-Ph; Ar-C⁶-H), 8.27 (dd, 2H, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, $^4J_{H,X} = 1.7$ Hz, *o*-Ph), 8.59 (dd, 1H, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.7$ Hz, Ar-C³-H), 12.47 (d, 1H, $J = 2.9$ Hz, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = \delta = 2.9$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, SiMe_3), 3.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.0$ Hz, SiMe_3), 19.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 116.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.6$ Hz, Ar-C^2), 117.5 (s, Ar-C^6), 119.4 (s, Ar-C^2), 129.1 (s, *m*-Ph), 131.5 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, *o*-Ph), 131.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.1$ Hz, *i*-Ph), 132.8 (s, Ar-C^5), 134.2 (s, Ar-C^4), 135.2 (s, *p*-Ph), 162.2 (s, 1-Ar), 171.4 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 3.8$ Hz, PNC), 196.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, *cis*-CO), 197.6 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.9$ Hz, PCN), 200.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 19.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

$\delta = 109.8$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 236.5$ Hz),

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

$m/z = 736$ (7) [M^+], 708 (4) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 680 (8) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 655 (15) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 73 (100) [SiMe_3^+].

IR (KBr):

$\nu = 2957$ (vw, CH), 2074 (m, CO), 2001 (m, CO), 1928 (s, sh, CO).

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	42.40%	41.72%
H	3.97%	4.07%
N	3.80%	3.36%

6.3.3.4 Synthese von *{Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(4-Aminophenyl)-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol-κP]wolfram(0)}* (104)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 112 mg (0.95 mmol) *p*-Aminobenzonitril in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 10°C, PE/Ether 70/30) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: C₂₆H₃₀N₃O₅PSi₂W; rel. Molekülmasse: 736.2 g/mol).

Ausbeute: 54% (398 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 132°C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.00 (s, 9H, SiMe₃), 0.65 (s, 9H, SiMe₃), 1.29 (d, 1H, ²J_{P,H} = 4.0 Hz, CHSiMe₃), 4.20 (s br, 2H, NH₂), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, Ar-C^{3,5}-H), 7.66 (m_c, 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.36 (dd, 2H, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, *o*-Ph), 8.48 (d, 2H, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, Ar-C^{2,6}-H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 2.8 (d, ³J_{P,C} = 2.0 Hz, SiMe₃), 3.6 (d, ³J_{P,C} = 2.7 Hz, SiMe₃), 19.0 (d, ¹J_{P,c} = 4.9 Hz, CH(SiMe₃)₂), 114.4 (s, Ar-C^{3,5}), 123.5 (d, ³J_{P,C} = 12.8 Hz, Ar-C¹), 128.7 (s, *m*-Ph), 131.2 (d, ³J_{P,C} = 1.8 Hz, *o*-Ph), 132.5 (d, ²J_{P,c} = 23.6 Hz, *i*-Ph), 132.8 (s, Ar-C^{2,6}), 133.1 (s, *p*-Ph), 150.5 (s, Ar-C⁴), 169.1 (d, [²⁺³]J_{P,C} = 5.8 Hz, PNC), 197.3 (d, ²J_{P,C} = 6.2 Hz, *cis*-CO), 198.1 (d, [¹⁺⁴]J_{P,C} = 16.1 Hz, PCN), 200.7 (d, ²J_{P,C} = 22.9 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃):

δ = 108.1 (s, ¹J_{W,P} = 231.4 Hz).

MS (EI (70 eV), ¹⁸⁴W):

m/z = 735 (8) [M⁺], 707 (20) [M⁺ - 1 CO], 679 (34) [M⁺ - 2 CO], 651 (10) [M⁺ - 3 CO], 73 (100) [SiMe₃⁺].

IR (KBr):

ν = 3530. (vw, NH), 3427 (w, NH), 2955 (w, CH), 2899 (w, CH), 2070 (s, CO), 1984 (s, CO), 1923 (s, sh, CO) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	42.46%	42.30%
H	4.11%	4.22%
N	5.71%	5.58%

6.3.3.5 Synthese von {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-5-(2-aminophenyl)-3-phenyl-2H-1,4,2-diazaphosphol-κP]wolfram(0)} (105)

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2H-Azaphosphirenwolframkomplex **16** und 112 mg (0.95 mmol) *o*-Aminobenzonitril in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , - 10°C, PE/Ether 70/30) aufgearbeitet und das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$; rel. Molekülmasse: 736.2 g/mol).

Ausbeute: 62 % (456 mg), oranger Feststoff; Schmelzpunkt: 124°C.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = - δ = -0.08 (s, 9H, SiMe_3), 0.57 (s, 9H, SiMe_3), 1.21 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.9$ Hz, 1H, CHSiMe_3), 6.52 (s br, 2H, NH_2), 6.80 (m_c , 1H, Ar-*H*), 7.31 (m_c , 2H, Ar-*H*), 7.55 (m_c , 3H, *m*-, *p*-Ph), 8.29 (m_c , 2H, *o*-Ph), 8.74 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar- C^3 -*H*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 2.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, SiMe_3), 3.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.7$ Hz, SiMe_3), 19.0 (d, $^1J_{\text{P,c}} = 5.4$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 114.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, Ar- C^2), 116.2 (s, Ar- C^6), 128.1 (s, *m*-Ph), 131.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, *o*-Ph), 132.3 (d, $^2J_{\text{P,c}} = 23.8$ Hz, *i*-Ph), 133.4 (s, *p*-Ph), 133.7 (s, Ar), 134.3 (s, Ar), 134.4 (s, Ar), 151.1 (s, Ar- C^1), 170.4 (d, $^{[2+3]}J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, PNC), 197.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, *cis*-CO), 198.1 (d, $^{[1+4]}J_{\text{P,C}} = 22.6$ Hz, PCN), 198.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 20.7$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

δ = 107.9 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 232.8$ Hz).

MS (EI (70 eV), ^{184}W):

m/z = 735 (1) [M^+], 707 (8) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 679 (13) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 73 (100) [SiMe_3^+].

IR (KBr):

$\nu = 3482.7$ (w, NH), 3308 (w, NH), 2956 (w, CH), 2899 (w, CH), 2073 (s, CO), 1998.8 (s, CO), 1906 (s, CO) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Ber.:	gef.:
C	42.46%	41.29%
H	4.11%	4.24%
N	5.71%	5.43%

6.4 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

6.4.1 Einschub von Benzonitril bei verschiedenen Konzentrationen von Ferroceniumhexafluorophosphat und TCNE

123 mg (0.2 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** wurden in 1.2 mL Benzonitril gelöst und mit jeweils 1.25, 2.5 und 5 Mol% (bezogen auf **16**) Tetracyanoethylen (TCNE) bzw. Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Bei allen 6 Versuchen wurde der Reaktionsfortschritt in regelmäßigen Abständen via ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Produktverteilung wurde anhand der Signalintensitäten abgeschätzt. Bei allen Messungen wurde die gleiche Anzahl Pulse auf die Probe eingestrahlt. Der entstehende 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61**^[7] wurde nicht weiter aufgearbeitet sondern die Reaktionslösungen verworfen.

Einwaagen:

	TCNE	Ferroceniumhexafluorophosphat
1.25 mol%	0.32 mg	3.3 mg
2.5 mol%	0.64 mg	1.65 mg
5 mol%	1.28 mg	0.83 mg

6.4.2 Einschub von Benzonitril in Gegenwart von verschiedenen Reagenzien

Schwefel: In einem NMR-Rohr wurden 61 mg (0.1 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** in 0.3 mL Benzonitril gelöst und mit 8 mg (0.25 mmol) elementarem Schwefel versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 7 Tagen konnte kein Edukt mehr im Spektrum nachgewiesen werden. Der entstandene 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61** wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Iod: In einem Schlenkrohr wurden 123 mg (0.2 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** in 1.2 mL Benzonitril gelöst und im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden unter rühren

13 mg (0.1 mmol) Iod zugesetzt. Nach 10 min wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen, wobei kein 2*H*-Azaphoshirenkomplex im Spektrum mehr nachgewiesen werden konnte. Der unter anderem entstandene 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61** wurde nur anhand seiner ^{31}P -NMR-Daten identifiziert und die Reaktionslösung nicht weiter aufgearbeitet.

Nitrosoniumtetrafluoroborat: In einem Schlenkrohr wurden 123 mg (0.2 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** in 1.2 mL Benzonitril gelöst und mit 6 mg (0.05 mmol) Nitrosoniumtetrafluoroborat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei Gasentwicklung beobachtet wurde. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte, daß nach 15 min kein Edukt mehr im Spektrum beobachtet werden kann und der 2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **61** gebildet wird. Dieser wurde nur anhand seiner ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten identifiziert.

6.4.3 Untersuchungen zum Reaktionsrückstand der ferroceniumsalz-induzierten Ringerweiterung

In einem Schlenkrohr werden 617 mg (1 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **16** und 0.5 mL Acetonitril in 3 ml Dichlormethan gelöst, mit 60 mg (0.2 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Reaktionskontrolle via ^{31}P -NMR-Spektroskopie) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und die Etherphase mittels einer Spritze abdekantiert. Der zurückbleibende Feststoff wird so lange mit Ether gewaschen, bis keine Färbung der Etherphase mehr festzustellen ist. Anschließend erfolgte eine Trocknung des Rückstandes im Vakuum.

^1H -NMR (Aceton- d_6):

δ = - 0.07-0.6 (m, br, SiMe₃), 1.2 (m, br, CHSiMe₃), 1.5 (s, br), 2.7-2.9 (m, br), 3.6 (s, br) 7.3-8.2 (m, br, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃):

δ = -148.7 (sept, $^1J_{\text{F,P}}$ = 709.6 Hz).

MS (FAB, NBA, ^{184}W):

Negativ: $m/z = 145$ (PF_6^-).

IR (KBr):

$\nu = 833.3$ (PF), 1942.9 (CO), 3125.2 (CH von Cp) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	1. Analyse	2. Analyse
C	33.51%	32.93%
H	3.56%	3.66%
N	1.80%	2.33%

¹ Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1972**.

² U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3333.

³ K. Auwers, *Chem. Ber.* **1907**, 40, 2528.

⁴ R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115.

⁵ J. A. Connor, J. P. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1470.

⁶ a) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1981**, 21, 357; b) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4957.

Anhang

Kristallographische Daten von Komplex 46:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	praktin	
Empirical formula	$C_{33}H_{35}N_2O_{12}PSi_2W_2$	
Formula weight	1106.48	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.371(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.351(2) Å	$\beta = 93.992(18)^\circ$
	c = 19.609(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4081.8(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.801 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.788 mm ⁻¹	
F(000)	2136	
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	3.04 to 25.00°	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	7565	
Independent reflections	7182 [R(int) = 0.0280]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.995 and 0.506	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7182 / 35 / 485	
Goodness-of-fit on F ²	0.875	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0515	
R indices (all data)	R1 = 0.0540, wR2 = 0.0553	
Largest diff. peak and hole	0.695 and -0.624 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	5024.1(2)	706.8(1)	3335.7(1)	25.2(1)
W(2)	7407.9(2)	908.3(1)	-411.8(1)	30.2(1)
P	5902.0(12)	2273.9(8)	1468.3(7)	23.5(3)
Si(1)	3148.1(14)	2426.3(9)	883.1(9)	35.3(4)
Si(2)	4690.9(17)	3668.7(9)	1750.3(10)	42.5(5)
O(1)	3875(4)	-184(2)	4507(2)	40.2(11)
O(2)	7571(4)	513(2)	4106(2)	43.7(11)
O(3)	5231(5)	-757(3)	2476(3)	80.2(18)
O(4)	2391(4)	954(3)	2765(3)	75.3(17)
O(5)	4700(4)	2207(2)	4114(2)	57.0(14)
O(6)	8459(6)	-173(3)	-1458(3)	100(2)
O(7)	4938(4)	175(3)	-815(2)	56.8(14)
O(8)	7847(4)	-262(3)	771(3)	61.2(15)
O(9)	10116(4)	1350(3)	-140(3)	76.3(18)
O(10)	6869(5)	2109(3)	-1569(3)	71.1(17)
O(11)	7099(4)	2442(3)	3111(2)	58.9(14)
O(12)	5945(4)	2934(2)	-312(2)	38.6(11)
C(1)	4306(5)	145(3)	4089(3)	31.8(14)
C(2)	6677(5)	577(3)	3821(3)	30.9(14)
C(3)	5156(6)	-234(4)	2787(3)	41.7(17)
C(4)	3355(5)	855(4)	2941(3)	44.3(17)
C(5)	4823(5)	1672(3)	3846(3)	35.6(15)
C(6)	8054(7)	221(4)	-1080(4)	57(2)
C(7)	5794(6)	467(4)	-650(3)	40.6(16)
C(8)	7676(6)	148(3)	336(4)	39.1(16)
C(9)	9137(6)	1241(3)	-219(4)	48.2(19)
C(10)	7081(6)	1683(4)	-1152(4)	45.1(18)
C(11)	4637(5)	2829(3)	1167(3)	25.9(13)
C(12)	2440(6)	3005(3)	193(3)	46.9(18)
C(13)	2156(6)	2383(4)	1608(4)	63(2)
C(14)	3281(6)	1489(3)	538(4)	54(2)
C(15)	3567(8)	4344(4)	1444(5)	101(4)
C(16)	6173(7)	4090(4)	1725(4)	76(3)
C(17)	4467(7)	3405(4)	2644(3)	66(2)

C(18)	5846(5)	1321(3)	2553(3)	21.5(12)
C(19)	7098(5)	1361(3)	2502(3)	34.1(14)
C(20)	7702(6)	812(4)	2167(3)	52.2(18)
C(21)	8903(7)	851(5)	2128(4)	81(3)
C(22)	9544(7)	1411(7)	2403(5)	97(4)
C(23)	8975(7)	1966(6)	2739(4)	80(3)
C(24)	7754(6)	1937(4)	2796(4)	51.5(18)
C(25)	7692(8)	3051(4)	3411(5)	103(4)
C(26)	6860(4)	1701(3)	334(3)	22.8(12)
C(27)	7477(5)	2431(3)	402(3)	31.9(13)
C(28)	8513(5)	2508(3)	795(3)	29.5(13)
C(29)	9123(6)	3157(4)	857(4)	47.6(17)
C(30)	8642(6)	3744(4)	497(4)	51.3(19)
C(31)	7598(5)	3696(3)	94(3)	36.9(15)
C(32)	7032(5)	3034(3)	56(3)	29.4(13)
C(33)	5497(7)	3547(3)	-679(3)	57(2)
N(1)	5241(4)	1683(3)	2034(3)	26.5(11)
N(2)	6092(4)	1635(2)	801(2)	23.6(11)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

W(1)-C(4)	2.018(6)	C(18)-N(1)	1.363(7)
W(1)-C(1)	2.019(6)	C(18)-C(19)	1.436(7)
W(1)-C(3)	2.046(7)	C(19)-C(24)	1.395(9)
W(1)-C(5)	2.054(7)	C(19)-C(20)	1.407(8)
W(1)-C(2)	2.061(6)	C(20)-C(21)	1.375(9)
W(1)-C(18)	2.167(5)	C(21)-C(22)	1.350(13)
W(2)-C(6)	1.996(7)	C(22)-C(23)	1.396(13)
W(2)-C(7)	2.030(7)	C(23)-C(24)	1.402(10)
W(2)-C(8)	2.032(7)	C(26)-N(2)	1.314(7)
W(2)-C(10)	2.047(7)	C(26)-C(27)	1.514(7)
W(2)-C(9)	2.068(7)	C(27)-C(28)	1.370(7)
W(2)-C(26)	2.185(5)	C(27)-C(32)	1.376(8)
P-N(1)	1.756(5)	C(28)-C(29)	1.380(8)
P-N(2)	1.781(5)	C(29)-C(30)	1.380(9)
P-C(11)	1.827(5)	C(30)-C(31)	1.382(8)
Si(1)-C(14)	1.858(6)	C(31)-C(32)	1.374(7)
Si(1)-C(12)	1.859(6)		
Si(1)-C(13)	1.877(7)	C(4)-W(1)-C(1)	86.1(2)
Si(1)-C(11)	1.895(6)	C(4)-W(1)-C(3)	90.8(3)
Si(2)-C(15)	1.850(7)	C(1)-W(1)-C(3)	90.1(2)
Si(2)-C(17)	1.852(7)	C(4)-W(1)-C(5)	86.4(3)
Si(2)-C(16)	1.858(7)	C(1)-W(1)-C(5)	91.1(2)
Si(2)-C(11)	1.917(5)	C(3)-W(1)-C(5)	176.8(2)
O(1)-C(1)	1.155(7)	C(4)-W(1)-C(2)	175.0(3)
O(2)-C(2)	1.131(6)	C(1)-W(1)-C(2)	90.3(2)
O(3)-C(3)	1.142(7)	C(3)-W(1)-C(2)	92.8(2)
O(4)-C(4)	1.141(7)	C(5)-W(1)-C(2)	90.2(2)
O(5)-C(5)	1.128(7)	C(4)-W(1)-C(18)	95.6(2)
O(6)-C(6)	1.153(7)	C(1)-W(1)-C(18)	178.0(2)
O(7)-C(7)	1.139(7)	C(3)-W(1)-C(18)	90.9(2)
O(8)-C(8)	1.144(7)	C(5)-W(1)-C(18)	88.0(2)
O(9)-C(9)	1.131(7)	C(2)-W(1)-C(18)	87.9(2)
O(10)-C(10)	1.145(7)	C(6)-W(2)-C(7)	88.0(3)
O(11)-C(24)	1.363(9)	C(6)-W(2)-C(8)	89.8(3)
O(11)-C(25)	1.412(8)	C(7)-W(2)-C(8)	88.9(3)
O(12)-C(32)	1.400(7)	C(6)-W(2)-C(10)	91.7(3)
O(12)-C(33)	1.411(7)	C(7)-W(2)-C(10)	89.8(3)

C(8)-W(2)-C(10)	178.0(2)	Si(1)-C(11)-Si(2)	118.7(3)
C(6)-W(2)-C(9)	85.3(3)	N(1)-C(18)-C(19)	112.0(5)
C(7)-W(2)-C(9)	172.9(3)	N(1)-C(18)-W(1)	124.2(4)
C(8)-W(2)-C(9)	88.7(3)	C(19)-C(18)-W(1)	123.7(4)
C(10)-W(2)-C(9)	92.7(3)	C(24)-C(19)-C(20)	118.1(6)
C(6)-W(2)-C(26)	174.8(2)	C(24)-C(19)-C(18)	120.9(6)
C(7)-W(2)-C(26)	97.2(2)	C(20)-C(19)-C(18)	120.9(6)
C(8)-W(2)-C(26)	90.5(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.5(8)
C(10)-W(2)-C(26)	88.1(2)	C(22)-C(21)-C(20)	121.9(9)
C(9)-W(2)-C(26)	89.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(8)
N(1)-P-N(2)	97.8(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(9)
N(1)-P-C(11)	100.7(2)	O(11)-C(24)-C(19)	114.2(6)
N(2)-P-C(11)	105.3(2)	O(11)-C(24)-C(23)	125.8(8)
C(14)-Si(1)-C(12)	107.8(3)	C(19)-C(24)-C(23)	120.0(8)
C(14)-Si(1)-C(13)	107.8(3)	N(2)-C(26)-C(27)	110.3(5)
C(12)-Si(1)-C(13)	108.8(3)	N(2)-C(26)-W(2)	129.7(4)
C(14)-Si(1)-C(11)	112.0(3)	C(27)-C(26)-W(2)	119.8(4)
C(12)-Si(1)-C(11)	108.9(3)	C(28)-C(27)-C(32)	117.9(5)
C(13)-Si(1)-C(11)	111.4(3)	C(28)-C(27)-C(26)	121.0(5)
C(15)-Si(2)-C(17)	110.2(4)	C(32)-C(27)-C(26)	121.1(5)
C(15)-Si(2)-C(16)	108.6(4)	C(27)-C(28)-C(29)	123.0(6)
C(17)-Si(2)-C(16)	108.6(4)	C(30)-C(29)-C(28)	116.7(6)
C(15)-Si(2)-C(11)	110.6(3)	C(29)-C(30)-C(31)	122.5(6)
C(17)-Si(2)-C(11)	110.7(3)	C(32)-C(31)-C(30)	117.9(6)
C(16)-Si(2)-C(11)	108.1(3)	C(31)-C(32)-C(27)	122.0(6)
C(24)-O(11)-C(25)	117.9(7)	C(31)-C(32)-O(12)	122.6(5)
C(32)-O(12)-C(33)	115.6(5)	C(27)-C(32)-O(12)	115.4(5)
O(1)-C(1)-W(1)	178.2(5)	C(18)-N(1)-P	123.8(4)
O(2)-C(2)-W(1)	178.0(5)	C(26)-N(2)-P	124.8(4)
O(3)-C(3)-W(1)	179.5(6)		
O(4)-C(4)-W(1)	174.9(6)		
O(5)-C(5)-W(1)	178.5(6)		
O(6)-C(6)-W(2)	178.1(7)		
O(7)-C(7)-W(2)	174.0(6)		
O(8)-C(8)-W(2)	177.6(6)		
O(9)-C(9)-W(2)	172.4(6)		
O(10)-C(10)-W(2)	178.2(7)		
P-C(11)-Si(1)	123.0(3)		
P-C(11)-Si(2)	105.3(3)		

Kristallographische Daten von Komplex 44a:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	neander	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₆ NO ₆ PSi ₂ W	
Formula weight	647.42	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P(-1)	
Unit cell dimensions	a = 12.4007(8) Å	α = 85.421(3)°
	b = 14.1434(11) Å	β = 86.244(3)°
	c = 14.8374(11) Å	γ = 87.831(3)°
Volume	2587.0(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.662 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.653 mm ⁻¹	
F(000)	1272	
Crystal size	0.24 x 0.17 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.38 to 30.03°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	59025	
Independent reflections	15086 [R(int) = 0.0595]	
Completeness to theta = 30.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.862 and 0.606	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15086 / 45 / 573	
Goodness-of-fit on F ²	0.950	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0518	
R indices (all data)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0561	
Largest diff. peak and hole	1.631 and -1.653 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	-662.7(1)	7630.7(1)	4990.0(1)	25.5(1)
P(1)	1334.9(5)	7482.5(5)	4917.5(4)	20.5(1)
Si(1)	3125.3(6)	8721.9(6)	3905.4(5)	29.2(2)
Si(2)	2742.8(6)	8552.2(5)	6122.4(5)	24.3(2)
N(1)	2012.5(18)	6653.9(16)	4198.2(15)	29.1(5)
O(1)	-3213.4(17)	7791.0(17)	5099.5(18)	57.1(7)
O(2)	-502(2)	5783(2)	3872(2)	74.2(9)
O(3)	-772(2)	6374.5(18)	6876.9(17)	58.5(7)
O(4)	-612.3(16)	9519.1(15)	5997.3(14)	37.4(5)
O(5)	-608.5(19)	8985.7(17)	3170.0(14)	47.1(6)
O(6)	1755.9(16)	5943.9(14)	6904.3(12)	35.5(5)
C(1)	-2292(2)	7726(2)	5049(2)	39.7(8)
C(2)	-590(2)	6438(2)	4274(2)	43.5(8)
C(3)	-725(2)	6810(2)	6200(2)	38.5(7)
C(4)	-633(2)	8832(2)	5649.3(18)	26.9(6)
C(5)	-612(2)	8484(2)	3815(2)	33.9(7)
C(6)	2178.5(18)	8495.2(17)	4960.8(16)	20.8(5)
C(7)	3639(2)	9949(2)	3891(2)	44.8(8)
C(8)	4307(2)	7864(2)	3872(2)	45.2(9)
C(9)	2348(2)	8649(2)	2884.1(19)	42.4(8)
C(10)	1638(2)	8297(2)	7018.2(17)	31.3(6)
C(11)	3194(2)	9774(2)	6247(2)	36.8(7)
C(12)	3894(2)	7675(2)	6291.0(19)	35.4(7)
C(13)	2096(2)	6406.6(19)	5037.7(17)	23.7(6)
C(14)	2642(2)	5607.0(17)	5514.0(18)	23.6(5)
C(15)	3365(2)	5050.9(19)	5009(2)	30.0(6)
C(16)	3912(2)	4283(2)	5404(2)	35.3(7)
C(17)	3748(2)	4068(2)	6330(2)	37.2(7)
C(18)	3040(2)	4608(2)	6855.5(19)	32.5(6)
C(19)	2483(2)	5381.8(19)	6456.1(18)	27.3(6)
C(20)	1537(3)	5692(2)	7856.1(19)	50.0(9)
W(1')	5568.6(1)	2450.7(1)	-59.5(1)	27.1(1)
P(1')	3574.4(5)	2668.5(5)	-31.5(4)	21.1(1)
Si(1')	1717.4(6)	1548.1(6)	1066.7(5)	26.9(2)

Si(2')	2186.3(6)	1461.7(5)	-1121.2(5)	24.2(2)
N(1')	2918.9(18)	3629.9(15)	-688.8(15)	26.9(5)
O(1')	8103.5(18)	2137.5(18)	-95(2)	72.3(9)
O(2')	5606(2)	3576.9(19)	-2005.6(16)	56.7(7)
O(3')	5536.0(19)	488.7(16)	-954.2(16)	50.9(6)
O(4')	5359.0(19)	1290.2(18)	1861.8(15)	51.6(6)
O(5')	5716(2)	4397.9(18)	874.7(19)	62.9(7)
O(6')	3453.3(16)	3942.7(15)	1890.9(13)	39.1(5)
C(1')	7195(3)	2263(2)	-88(2)	45.0(8)
C(2')	5616(2)	3180(2)	-1308(2)	35.8(7)
C(3')	5530(2)	1204(2)	-639(2)	35.0(7)
C(4')	5425(2)	1715(2)	1178(2)	34.5(7)
C(5')	5651(2)	3698(2)	542(2)	40.5(8)
C(6')	2704.5(19)	1659.4(18)	30.2(16)	21.2(5)
C(7')	2499(2)	1617(2)	2081.3(19)	42.3(8)
C(8')	621(2)	2491(2)	1066(2)	38.0(7)
C(9')	1068(2)	375(2)	1126(2)	41.2(8)
C(10')	3209(2)	1829(2)	-2047.9(18)	36.3(7)
C(11')	2015(2)	168(2)	-1169(2)	37.0(7)
C(12')	903(2)	2162(3)	-1297(2)	49.7(10)
C(13')	2856(2)	3735.9(19)	165.7(18)	25.5(6)
C(14')	2355(2)	4463.9(18)	715.6(17)	25.3(6)
C(15')	1554(2)	5072.9(19)	354.5(19)	30.6(6)
C(16')	1065(2)	5769(2)	852(2)	36.5(7)
C(17')	1385(2)	5859(2)	1715(2)	37.3(7)
C(18')	2172(2)	5272(2)	2092(2)	32.5(6)
C(19')	2665(2)	4563.7(19)	1597.3(19)	28.8(6)
C(20')	3787(3)	3998(2)	2790(2)	48.5(9)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

W(1)-C(1)	2.016(3)	W(1')-P(1')	2.4785(7)
W(1)-C(4)	2.029(3)	P(1')-C(13')	1.759(3)
W(1)-C(5)	2.039(3)	P(1')-N(1')	1.808(2)
W(1)-C(3)	2.056(3)	P(1')-C(6')	1.814(3)
W(1)-C(2)	2.061(3)	Si(1')-C(7')	1.854(3)
W(1)-P(1)	2.4741(7)	Si(1')-C(9')	1.865(3)
P(1)-C(13)	1.763(3)	Si(1')-C(8')	1.868(3)
P(1)-N(1)	1.796(2)	Si(1')-C(6')	1.902(2)
P(1)-C(6)	1.813(3)	Si(2')-C(11')	1.858(3)
Si(1)-C(9)	1.860(3)	Si(2')-C(12')	1.864(3)
Si(1)-C(8)	1.867(3)	Si(2')-C(10')	1.864(3)
Si(1)-C(7)	1.870(3)	Si(2')-C(6')	1.909(2)
Si(1)-C(6)	1.908(2)	N(1')-C(13')	1.286(3)
Si(2)-C(11)	1.863(3)	O(1')-C(1')	1.133(3)
Si(2)-C(10)	1.870(3)	O(2')-C(2')	1.138(3)
Si(2)-C(12)	1.871(3)	O(3')-C(3')	1.148(3)
Si(2)-C(6)	1.911(2)	O(4')-C(4')	1.138(3)
N(1)-C(13)	1.276(3)	O(5')-C(5')	1.148(4)
O(1)-C(1)	1.141(3)	O(6')-C(19')	1.359(3)
O(2)-C(2)	1.138(4)	O(6')-C(20')	1.431(3)
O(3)-C(3)	1.136(4)	C(13')-C(14')	1.460(3)
O(4)-C(4)	1.139(3)	C(14')-C(15')	1.395(3)
O(5)-C(5)	1.145(3)	C(14')-C(19')	1.406(4)
O(6)-C(19)	1.356(3)	C(15')-C(16')	1.376(4)
O(6)-C(20)	1.439(3)	C(16')-C(17')	1.383(4)
C(13)-C(14)	1.454(3)	C(17')-C(18')	1.374(4)
C(14)-C(15)	1.392(3)	C(18')-C(19')	1.389(4)
C(14)-C(19)	1.411(4)		
C(15)-C(16)	1.371(4)	C(1)-W(1)-C(4)	89.98(11)
C(16)-C(17)	1.386(4)	C(1)-W(1)-C(5)	89.85(12)
C(17)-C(18)	1.385(4)	C(4)-W(1)-C(5)	87.09(11)
C(18)-C(19)	1.385(3)	C(1)-W(1)-C(3)	89.73(12)
W(1')-C(1')	2.022(3)	C(4)-W(1)-C(3)	90.99(12)
W(1')-C(3')	2.026(3)	C(5)-W(1)-C(3)	178.03(12)
W(1')-C(4')	2.037(3)	C(1)-W(1)-C(2)	93.49(12)
W(1')-C(2')	2.046(3)	C(4)-W(1)-C(2)	175.93(11)
W(1')-C(5')	2.049(3)	C(5)-W(1)-C(2)	90.81(13)

C(3)-W(1)-C(2)	91.13(14)	C(19)-C(14)-C(13)	123.2(2)
C(1)-W(1)-P(1)	178.95(9)	C(16)-C(15)-C(14)	121.4(3)
C(4)-W(1)-P(1)	90.94(7)	C(15)-C(16)-C(17)	118.9(3)
C(5)-W(1)-P(1)	90.69(8)	C(18)-C(17)-C(16)	121.3(3)
C(3)-W(1)-P(1)	89.76(8)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(3)
C(2)-W(1)-P(1)	85.60(8)	O(6)-C(19)-C(18)	124.6(2)
C(13)-P(1)-N(1)	42.01(10)	O(6)-C(19)-C(14)	116.0(2)
C(13)-P(1)-C(6)	111.31(12)	C(18)-C(19)-C(14)	119.4(2)
N(1)-P(1)-C(6)	109.12(11)	C(1')-W(1')-C(3')	87.42(13)
C(13)-P(1)-W(1)	125.29(9)	C(1')-W(1')-C(4')	90.42(12)
N(1)-P(1)-W(1)	119.30(8)	C(3')-W(1')-C(4')	88.68(12)
C(6)-P(1)-W(1)	122.34(8)	C(1')-W(1')-C(2')	92.88(12)
C(9)-Si(1)-C(8)	109.65(15)	C(3')-W(1')-C(2')	90.59(12)
C(9)-Si(1)-C(7)	108.40(15)	C(4')-W(1')-C(2')	176.58(11)
C(8)-Si(1)-C(7)	108.60(15)	C(1')-W(1')-C(5')	91.01(13)
C(9)-Si(1)-C(6)	108.88(12)	C(3')-W(1')-C(5')	178.27(11)
C(8)-Si(1)-C(6)	112.61(12)	C(4')-W(1')-C(5')	90.62(13)
C(7)-Si(1)-C(6)	108.61(13)	C(2')-W(1')-C(5')	90.20(13)
C(11)-Si(2)-C(10)	107.23(13)	C(1')-W(1')-P(1')	179.51(11)
C(11)-Si(2)-C(12)	109.95(13)	C(3')-W(1')-P(1')	92.10(8)
C(10)-Si(2)-C(12)	109.49(13)	C(4')-W(1')-P(1')	89.60(8)
C(11)-Si(2)-C(6)	109.82(12)	C(2')-W(1')-P(1')	87.09(8)
C(10)-Si(2)-C(6)	108.85(11)	C(5')-W(1')-P(1')	89.47(9)
C(12)-Si(2)-C(6)	111.40(12)	C(13')-P(1')-N(1')	42.22(10)
C(13)-N(1)-P(1)	67.60(15)	C(13')-P(1')-C(6')	112.65(12)
C(19)-O(6)-C(20)	116.8(2)	N(1')-P(1')-C(6')	107.37(11)
O(1)-C(1)-W(1)	178.4(3)	C(13')-P(1')-W(1')	124.85(9)
O(2)-C(2)-W(1)	176.9(3)	N(1')-P(1')-W(1')	122.20(8)
O(3)-C(3)-W(1)	178.4(3)	C(6')-P(1')-W(1')	121.24(8)
O(4)-C(4)-W(1)	178.2(2)	C(7')-Si(1')-C(9')	109.36(15)
O(5)-C(5)-W(1)	177.5(3)	C(7')-Si(1')-C(8')	108.86(14)
P(1)-C(6)-Si(1)	113.57(13)	C(9')-Si(1')-C(8')	107.92(14)
P(1)-C(6)-Si(2)	112.36(12)	C(7')-Si(1')-C(6')	107.71(12)
Si(1)-C(6)-Si(2)	118.59(12)	C(9')-Si(1')-C(6')	109.27(13)
N(1)-C(13)-C(14)	132.8(2)	C(8')-Si(1')-C(6')	113.66(12)
N(1)-C(13)-P(1)	70.39(15)	C(11')-Si(2')-C(12')	112.22(15)
C(14)-C(13)-P(1)	156.8(2)	C(11')-Si(2')-C(10')	106.86(13)
C(15)-C(14)-C(19)	119.1(2)	C(12')-Si(2')-C(10')	108.91(15)
C(15)-C(14)-C(13)	117.7(2)	C(11')-Si(2')-C(6')	107.96(12)

C(12')-Si(2')-C(6')	110.45(12)
C(10')-Si(2')-C(6')	110.37(12)
C(13')-N(1')-P(1')	66.83(14)
C(19')-O(6')-C(20')	118.0(2)
O(1')-C(1')-W(1')	178.5(3)
O(2')-C(2')-W(1')	177.6(3)
O(3')-C(3')-W(1')	177.9(3)
O(4')-C(4')-W(1')	178.6(3)
O(5')-C(5')-W(1')	178.9(3)
P(1')-C(6')-Si(1')	115.14(13)
P(1')-C(6')-Si(2')	111.89(12)
Si(1')-C(6')-Si(2')	118.29(13)
N(1')-C(13')-C(14')	133.4(2)
N(1')-C(13')-P(1')	70.95(16)
C(14')-C(13')-P(1')	155.7(2)
C(15')-C(14')-C(19')	119.6(2)
C(15')-C(14')-C(13')	119.0(2)
C(19')-C(14')-C(13')	121.4(2)
C(16')-C(15')-C(14')	120.7(3)
C(15')-C(16')-C(17')	118.8(3)
C(18')-C(17')-C(16')	122.0(3)
C(17')-C(18')-C(19')	119.6(3)
O(6')-C(19')-C(18')	125.2(2)
O(6')-C(19')-C(14')	115.5(2)
C(18')-C(19')-C(14')	119.3(2)

Kristallographische Daten von Komplex 57:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	chrineu	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₂ N ₃ O ₅ PSi ₂ W	
Formula weight	737.55	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.823(2) Å	α = 96.101(6)°
	b = 12.207(2) Å	β = 110.126(6)°
	c = 13.395(3) Å	γ = 107.666(6)°
Volume	1538.7(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.592 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.922 mm ⁻¹	
F(000)	732	
Crystal size	0.19 x 0.14 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.67 to 30.03°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	30876	
Independent reflections	8933 [R(int) = 0.0501]	
Completeness to theta = 30.00°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8374 and 0.5530	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8933 / 63 / 351	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1067	
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1125	
Largest diff. peak and hole	3.795 and -5.128 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	2084.8(2)	3030.3(2)	5461.1(2)	17.4(1)
P	1221.8(12)	2451.9(10)	3398.5(9)	15.4(2)
Si(1)	390.9(14)	4359.1(12)	2314.1(11)	21.5(3)
Si(2)	2078.0(16)	3091.0(13)	1386.9(12)	26.3(3)
O(1)	2907(5)	5757(3)	5461(4)	37.9(10)
O(2)	2919(6)	3846(4)	7983(3)	49.1(12)
O(3)	-1125(4)	2478(4)	5141(4)	35.3(9)
O(4)	1664(4)	350(3)	5565(3)	32.6(9)
O(5)	5339(4)	3577(5)	6069(4)	51.7(13)
C(1)	2538(5)	4765(5)	5430(4)	24.9(10)
C(2)	2597(6)	3511(5)	7069(4)	28.3(11)
C(3)	3(5)	2690(4)	5225(4)	23.2(10)
C(4)	1789(5)	1309(5)	5520(4)	22.6(10)
C(5)	4154(6)	3351(5)	5800(5)	30.5(12)
C(6)	1289(5)	966(4)	2982(4)	16.6(8)
C(7)	-993(5)	738(4)	2412(4)	18.2(8)
C(8)	1719(5)	3558(4)	2642(4)	19.0(8)
C(9)	1344(6)	5919(5)	2319(5)	32.7(12)
C(10)	-434(5)	4500(5)	3312(4)	26.8(10)
C(11)	-1096(6)	3583(5)	953(4)	30.0(11)
C(12)	2202(7)	4256(6)	598(5)	39.3(14)
C(13)	699(9)	1661(6)	478(6)	55.5(19)
C(14)	3838(8)	2963(7)	1788(6)	53.2(19)
C(15)	2561(5)	636(4)	3264(3)	17.4(8)
C(16)	2391(5)	-557(4)	3066(4)	23.4(9)
C(17)	3576(6)	-863(5)	3327(4)	27.5(11)
C(18)	4926(6)	22(5)	3796(4)	28.3(11)
C(19)	5061(5)	1192(5)	4013(4)	24.7(10)
C(20)	3908(5)	1492(5)	3762(4)	22.2(9)
C(21)	-2432(5)	-37(4)	1894(4)	20.8(9)
C(22)	-2975(5)	-1251(4)	1488(4)	26.5(10)
C(23)	-4445(6)	-1634(5)	1063(5)	34.1(12)
C(24)	-4807(5)	-657(5)	1199(4)	29.4(11)
C(25)	-6227(5)	-556(6)	871(5)	38.7(14)

C(26)	-3551(6)	1509(5)	1988(5)	31.8(12)
N(1)	-571(4)	1871(3)	2767(3)	18.1(7)
N(2)	22(4)	178(3)	2530(3)	18.8(7)
N(3)	-3588(4)	317(4)	1709(3)	23.3(8)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

W-C(2)	2.001(5)	C(24)-N(3)	1.370(6)
W-C(5)	2.026(5)	C(24)-C(25)	1.494(7)
W-C(1)	2.032(5)	C(26)-N(3)	1.448(7)
W-C(4)	2.042(5)		
W-C(3)	2.065(5)	C(2)-W-C(5)	88.3(2)
W-P	2.5324(13)	C(2)-W-C(1)	88.0(2)
P-N(1)	1.701(4)	C(5)-W-C(1)	86.3(2)
P-C(8)	1.835(5)	C(2)-W-C(4)	91.9(2)
P-C(6)	1.870(5)	C(5)-W-C(4)	89.3(2)
Si(1)-C(10)	1.865(5)	C(1)-W-C(4)	175.61(19)
Si(1)-C(9)	1.868(5)	C(2)-W-C(3)	88.0(2)
Si(1)-C(11)	1.871(5)	C(5)-W-C(3)	176.0(2)
Si(1)-C(8)	1.930(5)	C(1)-W-C(3)	95.1(2)
Si(2)-C(14)	1.853(6)	C(4)-W-C(3)	89.28(19)
Si(2)-C(12)	1.859(6)	C(2)-W-P	174.62(16)
Si(2)-C(13)	1.863(7)	C(5)-W-P	96.81(16)
Si(2)-C(8)	1.919(5)	C(1)-W-P	90.68(15)
O(1)-C(1)	1.146(6)	C(4)-W-P	89.89(14)
O(2)-C(2)	1.141(6)	C(3)-W-P	86.93(14)
O(3)-C(3)	1.129(6)	N(1)-P-C(8)	103.1(2)
O(4)-C(4)	1.147(6)	N(1)-P-C(6)	89.86(19)
O(5)-C(5)	1.139(7)	C(8)-P-C(6)	117.1(2)
C(6)-N(2)	1.295(6)	N(1)-P-W	112.45(14)
C(6)-C(15)	1.488(6)	C(8)-P-W	120.35(16)
C(7)-N(1)	1.295(6)	C(6)-P-W	109.37(14)
C(7)-C(21)	1.423(6)	C(10)-Si(1)-C(9)	104.4(3)
C(7)-N(2)	1.434(6)	C(10)-Si(1)-C(11)	106.4(3)
C(15)-C(20)	1.386(6)	C(9)-Si(1)-C(11)	110.6(3)
C(15)-C(16)	1.395(6)	C(10)-Si(1)-C(8)	116.4(2)
C(16)-C(17)	1.384(7)	C(9)-Si(1)-C(8)	108.6(2)
C(17)-C(18)	1.402(8)	C(11)-Si(1)-C(8)	110.3(2)
C(18)-C(19)	1.379(7)	C(14)-Si(2)-C(12)	103.1(3)
C(19)-C(20)	1.349(7)	C(14)-Si(2)-C(13)	109.1(4)
C(21)-C(22)	1.385(7)	C(12)-Si(2)-C(13)	109.9(3)
C(21)-N(3)	1.396(6)	C(14)-Si(2)-C(8)	111.6(3)
C(22)-C(23)	1.394(7)	C(12)-Si(2)-C(8)	111.1(3)
C(23)-C(24)	1.376(8)	C(13)-Si(2)-C(8)	111.7(3)

O(1)-C(1)-W	174.4(5)
O(2)-C(2)-W	176.4(5)
O(3)-C(3)-W	176.5(5)
O(4)-C(4)-W	178.0(4)
O(5)-C(5)-W	174.8(5)
N(2)-C(6)-C(15)	121.9(4)
N(2)-C(6)-P	110.0(3)
C(15)-C(6)-P	127.4(3)
N(1)-C(7)-C(21)	124.8(4)
N(1)-C(7)-N(2)	120.0(4)
C(21)-C(7)-N(2)	115.2(4)
P-C(8)-Si(2)	118.9(2)
P-C(8)-Si(1)	109.3(2)
Si(2)-C(8)-Si(1)	111.6(2)
C(20)-C(15)-C(16)	119.6(4)
C(20)-C(15)-C(6)	121.0(4)
C(16)-C(15)-C(6)	119.3(4)
C(17)-C(16)-C(15)	119.3(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(5)
C(19)-C(18)-C(17)	119.5(5)
C(20)-C(19)-C(18)	120.7(5)
C(19)-C(20)-C(15)	121.0(5)
C(22)-C(21)-N(3)	106.6(4)
C(22)-C(21)-C(7)	128.6(5)
N(3)-C(21)-C(7)	124.8(4)
C(21)-C(22)-C(23)	108.4(5)
C(24)-C(23)-C(22)	107.8(5)
N(3)-C(24)-C(23)	108.2(4)
N(3)-C(24)-C(25)	121.5(5)
C(23)-C(24)-C(25)	130.3(5)
C(7)-N(1)-P	109.8(3)
C(6)-N(2)-C(7)	109.9(4)
C(24)-N(3)-C(21)	109.0(4)
C(24)-N(3)-C(26)	124.0(4)
C(21)-N(3)-C(26)	127.0(4)

Kristallographische Daten von Komplex 60:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	Caca	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₇ N ₂ O ₅ PSSi ₂ W	
Formula weight	726.54	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.8501(6) Å	a = 96.1710(10)°
	b = 12.2138(6) Å	b = 110.0160(10)°
	c = 13.1138(7) Å	g = 110.1910(10)°
Volume	1481.52(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.629 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.139 mm ⁻¹	
F(000)	716	
Crystal size	0.35 x 0.23 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 30.51°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	24325	
Independent reflections	8965 [R(int) = 0.0250]	
Completeness to theta = 30.00°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.6043	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8965 / 142 / 331	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0467	
R indices (all data)	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0471	
Largest diff. peak and hole	1.416 and -1.316 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	2077.4(1)	3032.8(1)	5506.4(1)	16.2(1)
P	1183.6(4)	2377.7(4)	3392.7(4)	15.8(1)
Si(1)	2082.6(6)	3133.0(4)	1382.2(4)	23.7(1)
Si(2)	195.4(5)	4188.6(4)	2252.8(4)	21.4(1)
S	-4811.5(6)	-2236.1(5)	792.2(6)	42.2(1)
O(1)	1646.9(17)	334.0(13)	5612.4(13)	30.4(3)
O(2)	5386.8(17)	3634.1(18)	6222.8(16)	45.2(4)
O(3)	2948(2)	4026.8(16)	8079.8(13)	42.5(4)
O(4)	2864.9(18)	5740.7(13)	5313.5(14)	35.1(3)
O(5)	-1145.4(17)	2433.0(15)	5234.8(16)	37.2(4)
N(1)	-644.1(15)	1686.4(13)	2737.7(12)	19.2(3)
N(2)	11.4(16)	60.4(13)	2475.1(13)	20.2(3)
C(1)	1772.6(19)	1292.4(16)	5583.4(15)	21.4(3)
C(2)	4180(2)	3400.3(18)	5908.2(17)	27.0(4)
C(3)	2637(2)	3635.8(17)	7151.2(17)	27.2(4)
C(4)	2535(2)	4765.8(17)	5375.6(16)	23.5(3)
C(5)	-19(2)	2648.4(16)	5291.8(17)	24.0(3)
C(6)	1298.7(18)	916.2(14)	2946.4(14)	18.1(3)
C(7)	-1031.8(18)	549.1(15)	2349.1(14)	19.2(3)
C(8)	1633.4(17)	3524.6(14)	2629.2(14)	17.9(3)
C(9)	3934(3)	3176(2)	1873(2)	39.4(5)
C(10)	735(3)	1622.2(19)	435.3(19)	39.7(5)
C(11)	2144(3)	4311(2)	571.8(19)	34.6(4)
C(12)	-1311(2)	3305.3(19)	853.7(18)	32.0(4)
C(13)	-675(2)	4251.3(18)	3256.0(18)	28.8(4)
C(14)	1120(2)	5806.8(17)	2273.0(19)	30.5(4)
C(15)	2572.2(18)	643.8(15)	3215.9(15)	19.6(3)
C(16)	3950.4(19)	1559.0(16)	3768.6(16)	22.3(3)
C(17)	5154(2)	1293.3(18)	4027.2(19)	29.3(4)
C(18)	4981(2)	109.8(19)	3727(2)	33.4(4)
C(19)	3611(2)	-809.5(18)	3177(2)	34.3(4)
C(20)	2407(2)	-554.7(16)	2924.2(18)	27.7(4)
C(21)	-2538.6(19)	-293.5(16)	1774.9(15)	22.5(3)
C(22)	-3711(2)	49(2)	1589.4(19)	31.8(4)
C(23)	-5020(2)	-924(2)	1054(2)	37.6(5)
C(24)	-2987(2)	-1513.5(18)	1380.9(18)	30.6(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

W-C(3)	2.004(2)	C(18)-C(19)	1.389(3)
W-C(2)	2.025(2)	C(19)-C(20)	1.385(3)
W-C(4)	2.0414(19)	C(21)-C(24)	1.373(3)
W-C(1)	2.0547(18)	C(21)-C(22)	1.425(3)
W-C(5)	2.0658(19)	C(22)-C(23)	1.376(3)
W-P	2.5321(4)		
P-N(1)	1.7045(15)		
P-C(8)	1.8349(16)		
P-C(6)	1.8772(17)		
Si(1)-C(10)	1.867(2)		
Si(1)-C(9)	1.868(2)		
Si(1)-C(11)	1.874(2)		
Si(1)-C(8)	1.9180(18)		
Si(2)-C(12)	1.872(2)		
Si(2)-C(13)	1.873(2)		
Si(2)-C(14)	1.8749(19)		
Si(2)-C(8)	1.9412(17)		
S-C(24)	1.701(2)		
S-C(23)	1.710(3)		
O(1)-C(1)	1.137(2)		
O(2)-C(2)	1.146(3)		
O(3)-C(3)	1.143(2)		
O(4)-C(4)	1.140(2)		
O(5)-C(5)	1.132(2)		
N(1)-C(7)	1.290(2)		
N(2)-C(6)	1.299(2)		
N(2)-C(7)	1.423(2)		
C(6)-C(15)	1.467(2)		
C(7)-C(21)	1.459(2)		
C(15)-C(16)	1.393(2)		
C(15)-C(20)	1.405(2)		
C(16)-C(17)	1.392(3)		
C(17)-C(18)	1.386(3)		

C(3)-W-C(2)	86.63(8)
C(3)-W-C(4)	88.43(8)
C(2)-W-C(4)	87.48(8)
C(3)-W-C(1)	94.33(7)
C(2)-W-C(1)	87.72(8)
C(4)-W-C(1)	174.32(7)
C(3)-W-C(5)	87.07(8)
C(2)-W-C(5)	173.18(8)
C(4)-W-C(5)	94.94(7)
C(1)-W-C(5)	90.17(7)
C(3)-W-P	173.86(6)
C(2)-W-P	98.23(6)
C(4)-W-P	88.05(5)
C(1)-W-P	89.63(5)
C(5)-W-P	88.24(6)
N(1)-P-C(8)	102.69(7)
N(1)-P-C(6)	90.03(7)
C(8)-P-C(6)	117.24(8)
N(1)-P-W	112.58(5)
C(8)-P-W	118.92(5)
C(6)-P-W	111.06(5)
C(10)-Si(1)-C(9)	110.41(12)
C(10)-Si(1)-C(11)	109.81(11)
C(9)-Si(1)-C(11)	104.05(11)
C(10)-Si(1)-C(8)	110.78(9)
C(9)-Si(1)-C(8)	111.00(9)
C(11)-Si(1)-C(8)	110.60(9)
C(12)-Si(2)-C(13)	105.73(10)
C(12)-Si(2)-C(14)	111.64(10)
C(13)-Si(2)-C(14)	104.29(10)
C(12)-Si(2)-C(8)	111.02(9)
C(13)-Si(2)-C(8)	116.55(8)
C(14)-Si(2)-C(8)	107.49(8)
C(24)-S-C(23)	92.61(11)
C(7)-N(1)-P	109.32(12)

C(6)-N(2)-C(7)	110.30(14)
O(1)-C(1)-W	177.26(16)
O(2)-C(2)-W	174.58(19)
O(3)-C(3)-W	176.85(18)
O(4)-C(4)-W	176.28(17)
O(5)-C(5)-W	176.14(18)
N(2)-C(6)-C(15)	121.07(15)
N(2)-C(6)-P	109.15(12)
C(15)-C(6)-P	129.01(12)
N(1)-C(7)-N(2)	120.74(15)
N(1)-C(7)-C(21)	122.30(16)
N(2)-C(7)-C(21)	116.96(15)
P-C(8)-Si(1)	118.61(9)
P-C(8)-Si(2)	109.62(8)
Si(1)-C(8)-Si(2)	112.23(8)
C(16)-C(15)-C(20)	119.25(16)
C(16)-C(15)-C(6)	120.87(15)
C(20)-C(15)-C(6)	119.87(16)
C(17)-C(16)-C(15)	120.56(17)
C(18)-C(17)-C(16)	119.79(18)
C(17)-C(18)-C(19)	120.08(18)
C(20)-C(19)-C(18)	120.53(18)
C(19)-C(20)-C(15)	119.78(18)
C(24)-C(21)-C(22)	112.35(17)
C(24)-C(21)-C(7)	123.72(18)
C(22)-C(21)-C(7)	123.90(17)
C(23)-C(22)-C(21)	112.2(2)
C(22)-C(23)-S	111.28(17)

Kristallographische Daten von Komplex 82:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	cromag	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₅ PSi ₂ W	
Formula weight	723.50	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P(-1)	
Unit cell dimensions	a = 9.0500(8) Å	α = 92.351(3)°
	b = 12.8159(11) Å	β = 100.320(3)°
	c = 14.0679(12) Å	γ = 109.445(3)°
Volume	1504.8(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.597 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.009 mm ⁻¹	
F(000)	714	
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 30.03°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	33798	
Independent reflections	8787 [R(int) = 0.0289]	
Completeness to theta = 30.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.773 and 0.563	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8787 / 63 / 340	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0197, wR2 = 0.0483	
R indices (all data)	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0498	
Largest diff. peak and hole	1.494 and -1.494 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	6607.2(1)	2841.4(1)	5073.4(1)	20.0(1)
P	5721.8(6)	2702.3(4)	6656.1(4)	18.0(1)
Si(1)	3876.2(7)	4039.2(5)	7594.8(4)	23.3(1)
Si(2)	7649.9(7)	4437.1(5)	8420.3(4)	26.6(1)
C(1)	7429(2)	2966.2(17)	3820.1(16)	27.9(4)
C(2)	4907(2)	3485.1(16)	4523.0(15)	25.5(4)
C(3)	8190(2)	4416.2(17)	5564.0(15)	24.7(4)
C(4)	8236(2)	2128.5(16)	5683.8(16)	26.3(4)
C(5)	4954(2)	1309.6(16)	4564.2(15)	25.1(4)
C(6)	3828(2)	942.5(15)	6995.6(14)	21.6(3)
C(7)	5526(2)	1066.1(15)	7526.4(14)	23.5(4)
C(8)	2512(2)	3934.3(18)	6404.3(17)	29.0(4)
C(9)	2911(3)	2955(2)	8357.2(19)	39.6(5)
C(10)	4258(3)	5444(2)	8235(2)	41.0(6)
C(11)	7152(3)	3658(3)	9481.2(17)	45.5(6)
C(12)	9489(2)	4289.0(19)	8099.9(18)	33.7(5)
C(13)	8219(3)	5969(2)	8779(3)	60.7(9)
C(14)	5860(2)	3976.7(15)	7351.5(14)	20.1(3)
C(15)	2285(2)	38.0(15)	6986.7(15)	23.7(4)
C(16)	1206(3)	-389.4(17)	6113.4(16)	29.9(4)
C(17)	-256(3)	-1207.6(19)	6121.0(18)	35.8(5)
C(18)	-605(3)	-1538(2)	7006.9(19)	39.5(5)
C(19)	550(3)	-1056(2)	7840.8(19)	43.5(6)
C(20)	7672(3)	604(2)	8504(2)	45.3(6)
C(21)	7839(4)	187(2)	9498(2)	52.4(7)
C(22)	6905(4)	-1052(3)	9448(2)	60.6(8)
C(23)	5183(4)	-1305(2)	8952(2)	49.2(7)
C(24)	5061(3)	-875.9(17)	7958.9(17)	34.3(5)
N(1)	3772.8(19)	1777.4(12)	6523.5(12)	20.8(3)
N(2)	6589.6(19)	2011.4(13)	7435.3(12)	21.7(3)
N(3)	1980(2)	-274.0(16)	7852.9(14)	34.4(4)
N(4)	5960(2)	317.3(14)	8058.9(14)	33.4(4)
O(1)	7884(2)	3043.3(14)	3112.7(12)	38.7(4)
O(2)	3929(2)	3827.2(14)	4195.4(13)	37.5(4)

O(3)	9038.8(19)	5303.1(13)	5812.4(12)	34.7(3)
O(4)	9105(2)	1714.8(14)	6033.8(14)	37.0(4)
O(5)	3985(2)	470.4(13)	4259.8(13)	37.7(4)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

W-C(1)	2.025(2)	C(4)-O(4)	1.142(3)
W-C(2)	2.030(2)	C(5)-O(5)	1.144(3)
W-C(5)	2.037(2)	C(6)-N(1)	1.292(2)
W-C(3)	2.051(2)	C(6)-C(15)	1.486(3)
W-C(4)	2.062(2)	C(6)-C(7)	1.537(3)
W-P	2.4916(5)	C(7)-N(2)	1.300(2)
P-N(2)	1.6842(16)	C(7)-N(4)	1.356(2)
P-N(1)	1.7387(16)	C(15)-N(3)	1.344(3)
P-C(14)	1.8247(18)	C(15)-C(16)	1.386(3)
Si(1)-C(8)	1.865(2)	C(16)-C(17)	1.390(3)
Si(1)-C(9)	1.869(2)	C(17)-C(18)	1.388(3)
Si(1)-C(10)	1.874(2)	C(18)-C(19)	1.386(4)
Si(1)-C(14)	1.9133(19)	C(19)-N(3)	1.345(3)
Si(2)-C(12)	1.865(2)	C(20)-N(4)	1.478(3)
Si(2)-C(11)	1.869(3)	C(20)-C(21)	1.516(4)
Si(2)-C(13)	1.878(3)	C(21)-C(22)	1.522(4)
Si(2)-C(14)	1.911(2)	C(22)-C(23)	1.508(5)
C(1)-O(1)	1.139(3)	C(23)-C(24)	1.521(3)
C(2)-O(2)	1.147(3)	C(24)-N(4)	1.460(3)
C(3)-O(3)	1.137(3)		

C(1)-W-C(2)	91.22(9)
C(1)-W-C(5)	91.56(8)
C(2)-W-C(5)	87.23(8)
C(1)-W-C(3)	88.66(8)
C(2)-W-C(3)	90.05(8)
C(5)-W-C(3)	177.28(8)
C(1)-W-C(4)	91.89(8)
C(2)-W-C(4)	176.35(7)
C(5)-W-C(4)	90.78(8)
C(3)-W-C(4)	91.93(8)
C(1)-W-P	177.41(6)
C(2)-W-P	90.99(6)
C(5)-W-P	89.89(6)
C(3)-W-P	89.99(6)
C(4)-W-P	85.95(6)
N(2)-P-N(1)	96.49(8)
N(2)-P-C(14)	106.36(8)
N(1)-P-C(14)	107.56(8)
N(2)-P-W	114.09(6)
N(1)-P-W	111.28(6)
C(14)-P-W	118.63(6)
C(8)-Si(1)-C(9)	111.11(11)
C(8)-Si(1)-C(10)	106.46(11)
C(9)-Si(1)-C(10)	108.41(12)
C(8)-Si(1)-C(14)	108.45(9)
C(9)-Si(1)-C(14)	113.62(10)
C(10)-Si(1)-C(14)	108.52(10)
C(12)-Si(2)-C(11)	110.07(12)
C(12)-Si(2)-C(13)	104.33(13)
C(11)-Si(2)-C(13)	109.51(15)
C(12)-Si(2)-C(14)	112.88(10)
C(11)-Si(2)-C(14)	110.76(10)
C(13)-Si(2)-C(14)	109.06(11)
O(1)-C(1)-W	179.4(2)
O(2)-C(2)-W	178.35(19)
O(3)-C(3)-W	177.66(19)
O(4)-C(4)-W	178.08(19)
O(5)-C(5)-W	177.20(19)
N(1)-C(6)-C(15)	117.33(17)

N(1)-C(6)-C(7)	113.33(16)
C(15)-C(6)-C(7)	129.30(16)
N(2)-C(7)-N(4)	120.47(19)
N(2)-C(7)-C(6)	112.81(16)
N(4)-C(7)-C(6)	126.71(18)
P-C(14)-Si(2)	111.72(9)
P-C(14)-Si(1)	115.35(10)
Si(2)-C(14)-Si(1)	117.11(10)
N(3)-C(15)-C(16)	123.53(19)
N(3)-C(15)-C(6)	116.86(18)
C(16)-C(15)-C(6)	119.49(18)
C(15)-C(16)-C(17)	118.8(2)
C(18)-C(17)-C(16)	118.7(2)
C(19)-C(18)-C(17)	118.1(2)
N(3)-C(19)-C(18)	124.4(2)
N(4)-C(20)-C(21)	109.8(2)
C(20)-C(21)-C(22)	111.8(2)
C(23)-C(22)-C(21)	110.2(2)
C(22)-C(23)-C(24)	111.4(2)
N(4)-C(24)-C(23)	109.8(2)
C(6)-N(1)-P	107.71(13)
C(7)-N(2)-P	109.21(13)
C(15)-N(3)-C(19)	116.4(2)
C(7)-N(4)-C(24)	125.25(19)
C(7)-N(4)-C(20)	117.73(18)
C(24)-N(4)-C(20)	113.21(18)

Kristallographische Daten von Komplex 84a:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	neuma	
Empirical formula	C _{27.50} H ₄₀ NO ₆ PSi ₂ W	
Formula weight	751.60	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 36.058(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.4819(12) Å	$\beta = 119.330(6)^\circ$
	c = 19.602(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6458.9(13) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.546 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.739 mm ⁻¹	
F(000)	3016	
Crystal size	0.27 x 0.24 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.30 to 30.04°	
Index ranges	-50 ≤ h ≤ 50, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	38692	
Independent reflections	9462 [R(int) = 0.0454]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.802 and 0.604	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9462 / 186 / 351	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0523	
R indices (all data)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0589	
Largest diff. peak and hole	1.479 and -0.861 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	3955.6(1)	6230.8(1)	3833.6(1)	23.8(1)
P	3772.3(2)	4059.0(6)	4136.1(3)	21.3(1)
Si(1)	3916.9(2)	3875.6(6)	5820.3(4)	27.0(1)
Si(2)	4326.4(3)	1691.2(7)	5252.1(5)	38.6(2)
N	3212.4(7)	2630(2)	2995.8(12)	31.1(5)
C(1)	4063.5(10)	7943(3)	3502.0(18)	43.2(7)
O(1)	4122.9(9)	8909(2)	3300.6(16)	68.2(7)
C(2)	4294.9(8)	6738(3)	4978.8(15)	30.3(5)
O(2)	4485.5(6)	7051(2)	5617.8(11)	46.2(5)
C(3)	4516.4(8)	5679(3)	3919.5(15)	34.0(6)
O(3)	4841.3(6)	5438(2)	3986.3(13)	50.6(5)
O(6)	3300.8(5)	3925.1(15)	4051.0(9)	25.4(3)
C(4)	3604.6(8)	5696(3)	2689.0(15)	33.1(6)
O(4)	3395.5(7)	5401(2)	2053.0(11)	49.2(5)
C(5)	3419.4(8)	6941(2)	3802.9(15)	31.3(5)
O(5)	3125.8(7)	7371(2)	3794.3(13)	49.6(5)
C(6)	3606.2(8)	2899(2)	3307.5(13)	26.0(5)
C(7)	2988.3(7)	3233(2)	3357.0(14)	27.7(5)
C(8)	4119.1(7)	3403(2)	5104.9(13)	23.5(4)
C(9)	3605.1(8)	5393(2)	5565.5(15)	32.6(6)
C(10)	4393.9(9)	4173(3)	6795.9(15)	42.5(7)
C(11)	3579.8(9)	2575(3)	5884.1(17)	40.6(7)
C(12)	4619.5(12)	1273(3)	6319(2)	58.6(9)
C(13)	3895.4(11)	493(3)	4719(2)	58.8(9)
C(14)	4739.8(11)	1527(3)	4944(2)	56.5(9)
C(15)	3661.5(10)	1701(3)	2269.5(16)	39.7(6)
C(16)	3884.6(11)	1340(3)	1891.3(18)	49.3(8)
C(17)	4299.4(10)	1715(3)	2171.0(18)	43.5(7)
C(18)	4496.6(10)	2460(3)	2834.3(19)	46.3(7)
C(19)	4273.2(9)	2817(3)	3215.4(17)	40.5(7)
C(20)	3856.2(8)	2459(2)	2937.9(14)	27.7(5)
C(21)	2670.3(8)	4193(3)	2784.5(15)	35.1(6)
C(22)	2394.0(9)	4789(3)	3092.3(17)	40.7(7)
C(23)	2172.2(9)	3759(3)	3312.6(18)	40.3(6)

C(24)	2496.3(8)	2855(3)	3914.9(16)	35.6(6)
C(25)	2772.1(8)	2250(3)	3608.5(16)	34.2(6)
C(91)	2578(4)	9401(9)	4510(6)	86(3)
C(92)	2748(3)	8491(8)	5145(5)	82(3)
C(93)	2413(3)	7399(7)	4659(5)	85(3)
C(94)	2546(5)	6529(14)	5418(9)	185(7)
C(95)	2193(4)	5582(10)	5166(7)	100(3)

Table 3. Selected bond lengths [Å] and angles [°].

W-C(1)	2.011(3)	C(24)-C(25)	1.528(4)
W-C(3)	2.029(3)		
W-C(2)	2.032(3)	C(1)-W-C(3)	86.46(12)
W-C(4)	2.042(3)	C(1)-W-C(2)	90.95(12)
W-C(5)	2.045(3)	C(3)-W-C(2)	86.94(10)
W-P	2.5209(6)	C(1)-W-C(4)	90.22(12)
P-O(6)	1.6309(17)	C(3)-W-C(4)	93.97(10)
P-C(8)	1.821(2)	C(2)-W-C(4)	178.55(10)
P-C(6)	1.877(2)	C(1)-W-C(5)	89.73(11)
Si(1)-C(10)	1.868(3)	C(3)-W-C(5)	174.54(11)
Si(1)-C(9)	1.869(3)	C(2)-W-C(5)	89.21(10)
Si(1)-C(11)	1.871(3)	C(4)-W-C(5)	89.96(10)
Si(1)-C(8)	1.935(2)	C(1)-W-P	175.32(9)
Si(2)-C(14)	1.870(4)	C(3)-W-P	95.10(8)
Si(2)-C(13)	1.869(3)	C(2)-W-P	93.53(8)
Si(2)-C(12)	1.875(3)	C(4)-W-P	85.27(8)
Si(2)-C(8)	1.911(2)	C(5)-W-P	89.00(7)
N-C(6)	1.273(3)	O(6)-P-C(8)	102.89(10)
N-C(7)	1.454(3)	O(6)-P-C(6)	88.92(9)
C(1)-O(1)	1.144(3)	C(8)-P-C(6)	115.01(11)
C(2)-O(2)	1.143(3)	O(6)-P-W	115.72(6)
C(3)-O(3)	1.142(3)	C(8)-P-W	117.45(8)
O(6)-C(7)	1.465(3)	C(6)-P-W	113.01(8)
C(4)-O(4)	1.139(3)	C(10)-Si(1)-C(9)	105.27(13)
C(5)-O(5)	1.143(3)	C(10)-Si(1)-C(11)	110.82(14)
C(6)-C(20)	1.480(3)	C(9)-Si(1)-C(11)	108.20(13)
C(7)-C(25)	1.513(4)	C(10)-Si(1)-C(8)	107.45(12)
C(7)-C(21)	1.525(4)	C(9)-Si(1)-C(8)	114.52(11)
C(15)-C(16)	1.387(4)	C(11)-Si(1)-C(8)	110.47(12)
C(15)-C(20)	1.393(3)	C(14)-Si(2)-C(13)	109.50(17)
C(16)-C(17)	1.374(4)	C(14)-Si(2)-C(12)	103.62(17)
C(17)-C(18)	1.379(4)	C(13)-Si(2)-C(12)	109.06(17)
C(18)-C(19)	1.392(4)	C(14)-Si(2)-C(8)	110.63(13)
C(19)-C(20)	1.377(4)	C(13)-Si(2)-C(8)	112.95(13)
C(21)-C(22)	1.528(4)	C(12)-Si(2)-C(8)	110.66(13)
C(22)-C(23)	1.527(4)	C(6)-N-C(7)	115.21(19)
C(23)-C(24)	1.518(4)	O(1)-C(1)-W	178.8(3)

O(2)-C(2)-W	178.5(2)	P-C(8)-Si(1)	110.43(12)
O(3)-C(3)-W	176.0(2)	Si(2)-C(8)-Si(1)	112.91(12)
C(7)-O(6)-P	115.26(14)	C(16)-C(15)-C(20)	120.1(3)
O(4)-C(4)-W	177.5(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.8(3)
O(5)-C(5)-W	178.0(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(3)
N-C(6)-C(20)	120.0(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.5(3)
N-C(6)-P	111.51(17)	C(20)-C(19)-C(18)	121.4(3)
C(20)-C(6)-P	127.80(18)	C(19)-C(20)-C(15)	118.5(2)
N-C(7)-O(6)	108.02(18)	C(19)-C(20)-C(6)	122.0(2)
N-C(7)-C(25)	111.1(2)	C(15)-C(20)-C(6)	119.4(2)
O(6)-C(7)-C(25)	108.6(2)	C(7)-C(21)-C(22)	112.3(2)
N-C(7)-C(21)	109.0(2)	C(23)-C(22)-C(21)	110.8(2)
O(6)-C(7)-C(21)	108.4(2)	C(24)-C(23)-C(22)	110.6(2)
C(25)-C(7)-C(21)	111.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)	110.7(2)
P-C(8)-Si(2)	122.01(12)	C(7)-C(25)-C(24)	112.6(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

W-C(1)	2.011(3)
W-C(3)	2.029(3)
W-C(2)	2.032(3)
W-C(4)	2.042(3)
W-C(5)	2.045(3)
W-P	2.5209(6)
P-O(6)	1.6309(17)
P-C(8)	1.821(2)
P-C(6)	1.877(2)
Si(1)-C(10)	1.868(3)
Si(1)-C(9)	1.869(3)
Si(1)-C(11)	1.871(3)
Si(1)-C(8)	1.935(2)
Si(2)-C(14)	1.870(4)
Si(2)-C(13)	1.869(3)
Si(2)-C(12)	1.875(3)
Si(2)-C(8)	1.911(2)
N-C(6)	1.273(3)
N-C(7)	1.454(3)
C(1)-O(1)	1.144(3)
C(2)-O(2)	1.143(3)
C(3)-O(3)	1.142(3)
O(6)-C(7)	1.465(3)
C(4)-O(4)	1.139(3)
C(5)-O(5)	1.143(3)
C(6)-C(20)	1.480(3)
C(7)-C(25)	1.513(4)
C(7)-C(21)	1.525(4)
C(15)-C(16)	1.387(4)
C(15)-C(20)	1.393(3)
C(16)-C(17)	1.374(4)
C(17)-C(18)	1.379(4)
C(18)-C(19)	1.392(4)
C(19)-C(20)	1.377(4)
C(21)-C(22)	1.528(4)
C(22)-C(23)	1.527(4)
C(23)-C(24)	1.518(4)
C(24)-C(25)	1.528(4)
C(91)-C(92)	1.445(10)

C(92)-C(93)	1.596(10)
C(93)-C(94)	1.605(12)
C(94)-C(95)	1.496(12)
C(1)-W-C(3)	86.46(12)
C(1)-W-C(2)	90.95(12)
C(3)-W-C(2)	86.94(10)
C(1)-W-C(4)	90.22(12)
C(3)-W-C(4)	93.97(10)
C(2)-W-C(4)	178.55(10)
C(1)-W-C(5)	89.73(11)
C(3)-W-C(5)	174.54(11)
C(2)-W-C(5)	89.21(10)
C(4)-W-C(5)	89.96(10)
C(1)-W-P	175.32(9)
C(3)-W-P	95.10(8)
C(2)-W-P	93.53(8)
C(4)-W-P	85.27(8)
C(5)-W-P	89.00(7)
O(6)-P-C(8)	102.89(10)
O(6)-P-C(6)	88.92(9)
C(8)-P-C(6)	115.01(11)
O(6)-P-W	115.72(6)
C(8)-P-W	117.45(8)
C(6)-P-W	113.01(8)
C(10)-Si(1)-C(9)	105.27(13)
C(10)-Si(1)-C(11)	110.82(14)
C(9)-Si(1)-C(11)	108.20(13)
C(10)-Si(1)-C(8)	107.45(12)
C(9)-Si(1)-C(8)	114.52(11)
C(11)-Si(1)-C(8)	110.47(12)
C(14)-Si(2)-C(13)	109.50(17)
C(14)-Si(2)-C(12)	103.62(17)
C(13)-Si(2)-C(12)	109.06(17)
C(14)-Si(2)-C(8)	110.63(13)
C(13)-Si(2)-C(8)	112.95(13)
C(12)-Si(2)-C(8)	110.66(13)
C(6)-N-C(7)	115.21(19)
O(1)-C(1)-W	178.8(3)

O(2)-C(2)-W	178.5(2)
O(3)-C(3)-W	176.0(2)
C(7)-O(6)-P	115.26(14)
O(4)-C(4)-W	177.5(2)
O(5)-C(5)-W	178.0(3)
N-C(6)-C(20)	120.0(2)
N-C(6)-P	111.51(17)
C(20)-C(6)-P	127.80(18)
N-C(7)-O(6)	108.02(18)
N-C(7)-C(25)	111.1(2)
O(6)-C(7)-C(25)	108.6(2)
N-C(7)-C(21)	109.0(2)
O(6)-C(7)-C(21)	108.4(2)
C(25)-C(7)-C(21)	111.5(2)
P-C(8)-Si(2)	122.01(12)
P-C(8)-Si(1)	110.43(12)
Si(2)-C(8)-Si(1)	112.91(12)
C(16)-C(15)-C(20)	120.1(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(3)
C(18)-C(17)-C(16)	119.7(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119.5(3)
C(20)-C(19)-C(18)	121.4(3)
C(19)-C(20)-C(15)	118.5(2)
C(19)-C(20)-C(6)	122.0(2)
C(15)-C(20)-C(6)	119.4(2)
C(7)-C(21)-C(22)	112.3(2)
C(23)-C(22)-C(21)	110.8(2)
C(24)-C(23)-C(22)	110.6(2)
C(23)-C(24)-C(25)	110.7(2)
C(7)-C(25)-C(24)	112.6(2)
C(91)-C(92)-C(93)	94.7(7)
C(92)-C(93)-C(94)	93.3(7)
C(95)-C(94)-C(93)	104.6(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Kristallographische Daten von Komplex 90:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	Robbe	
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ NO ₆ PSi ₂ W	
Formula weight	675.47	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.0270(6) Å	α = 90°
	b = 17.4221(10) Å	β = 102.094(3)°
	c = 16.1836(10) Å	γ = 90°
Volume	2764.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.623 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.358 mm ⁻¹	
F(000)	1336	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 26.37°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	38296	
Independent reflections	5662 [R(int) = 0.0239]	
Completeness to theta = 26.37°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.6971	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5662 / 184 / 306	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0133, wR2 = 0.0335	
R indices (all data)	R1 = 0.0152, wR2 = 0.0340	
Largest diff. peak and hole	0.540 and -0.291 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N	1096.0(16)	2426.4(8)	-1249.2(10)	21.5(3)
P	1901.8(4)	2098.3(2)	365.0(3)	15.7(1)
W	3951.7(1)	1286.8(1)	954.2(1)	18.1(1)
Si(1)	-182.9(6)	2051.6(3)	1525.5(4)	25.3(1)
Si(2)	802.6(5)	3700.7(3)	1006.4(3)	21.1(1)
O(1)	2167.1(17)	-195.3(8)	321.6(10)	41.4(4)
O(2)	6520.9(15)	222.8(8)	1550.1(10)	38.0(4)
O(3)	3304.6(16)	1087.0(9)	2781.5(9)	38.2(4)
O(4)	5467.4(16)	2803.7(8)	1742.9(9)	34.8(3)
O(5)	5013.9(18)	1377.2(9)	-767.3(10)	40.7(4)
O(6)	568.8(12)	1648.5(7)	-164.8(8)	20.4(3)
C(1)	2807(2)	336.2(11)	532.7(12)	25.8(4)
C(2)	5588(2)	613.9(11)	1350.2(12)	25.2(4)
C(3)	3484.9(19)	1161.4(11)	2113.2(13)	25.2(4)
C(4)	4952.1(19)	2255.8(11)	1449.5(12)	23.3(4)
C(5)	4599(2)	1363.5(10)	-164.8(13)	25.6(4)
C(6)	1951.2(17)	2672.6(9)	-610.8(11)	18.3(3)
C(7)	297.1(19)	1772.2(10)	-1080.1(11)	22.8(4)
C(8)	1221.3(18)	2632.6(9)	1155.7(11)	18.0(3)
C(9)	10(2)	987.0(11)	1495.7(13)	27.6(4)
C(10)	-88(3)	2293.2(13)	2658.2(15)	49.9(7)
C(11)	-1895(2)	2280.4(13)	865.0(18)	43.8(6)
C(12)	2424(2)	4252.9(11)	1113.6(13)	27.2(4)
C(13)	-383(2)	3893.9(11)	-24.1(14)	31.2(4)
C(14)	-9(2)	4083.4(11)	1861.1(15)	36.2(5)
C(15)	744(2)	1060.1(11)	-1487.0(13)	32.0(5)
C(16)	-1213(2)	1938.7(12)	-1373.6(13)	31.9(5)
C(17)	2858.2(18)	3322.1(10)	-727.9(11)	19.2(4)
C(18)	4216.0(19)	3359.3(11)	-309.2(12)	23.5(4)
C(19)	5038(2)	3959.2(12)	-460.5(13)	29.1(4)
C(20)	4513(2)	4531.0(11)	-1028.4(13)	30.6(4)
C(21)	3162(2)	4500.6(11)	-1452.8(13)	28.8(4)
C(22)	2337(2)	3896.4(10)	-1310.1(12)	23.9(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N-C(6)	1.271(2)	Si(2)-C(14)	1.869(2)
N-C(7)	1.452(2)	Si(2)-C(8)	1.9117(17)
P-O(6)	1.6296(12)	O(1)-C(1)	1.137(2)
P-C(8)	1.8264(17)	O(2)-C(2)	1.147(2)
P-C(6)	1.8790(18)	O(3)-C(3)	1.141(2)
P-W	2.5122(5)	O(4)-C(4)	1.141(2)
W-C(2)	2.0094(19)	O(5)-C(5)	1.138(3)
W-C(3)	2.038(2)	O(6)-C(7)	1.465(2)
W-C(4)	2.0401(19)	C(6)-C(17)	1.488(2)
W-C(1)	2.0489(19)	C(7)-C(15)	1.516(3)
W-C(5)	2.052(2)	C(7)-C(16)	1.517(3)
Si(1)-C(10)	1.864(2)	C(17)-C(18)	1.389(3)
Si(1)-C(11)	1.865(2)	C(17)-C(22)	1.398(3)
Si(1)-C(9)	1.8664(19)	C(18)-C(19)	1.384(3)
Si(1)-C(8)	1.9284(17)	C(19)-C(20)	1.383(3)
Si(2)-C(13)	1.864(2)	C(20)-C(21)	1.385(3)
Si(2)-C(12)	1.8657(19)	C(21)-C(22)	1.387(3)
C(6)-N-C(7)	114.63(15)	C(4)-W-P	88.81(5)
O(6)-P-C(8)	103.19(7)	C(1)-W-P	88.37(5)
O(6)-P-C(6)	88.68(7)	C(5)-W-P	90.77(5)
C(8)-P-C(6)	113.39(8)	C(10)-Si(1)-C(11)	111.50(12)
O(6)-P-W	116.41(5)	C(10)-Si(1)-C(9)	105.41(10)
C(8)-P-W	114.64(6)	C(11)-Si(1)-C(9)	106.59(10)
C(6)-P-W	117.08(5)	C(10)-Si(1)-C(8)	107.25(10)
C(2)-W-C(3)	88.49(8)	C(11)-Si(1)-C(8)	110.74(9)
C(2)-W-C(4)	93.20(7)	C(9)-Si(1)-C(8)	115.29(8)
C(3)-W-C(4)	85.17(7)	C(13)-Si(2)-C(12)	111.70(9)
C(2)-W-C(1)	89.88(8)	C(13)-Si(2)-C(14)	107.63(10)
C(3)-W-C(1)	89.95(8)	C(12)-Si(2)-C(14)	104.67(9)
C(4)-W-C(1)	174.15(7)	C(13)-Si(2)-C(8)	111.76(9)
C(2)-W-C(5)	86.05(8)	C(12)-Si(2)-C(8)	109.04(8)
C(3)-W-C(5)	174.46(7)	C(14)-Si(2)-C(8)	111.83(9)
C(4)-W-C(5)	94.15(7)	C(7)-O(6)-P	114.81(10)
C(1)-W-C(5)	91.01(8)	O(1)-C(1)-W	178.06(18)
C(2)-W-P	176.34(6)	O(2)-C(2)-W	177.83(17)
C(3)-W-P	94.72(5)	O(3)-C(3)-W	175.93(17)

O(4)-C(4)-W	177.13(16)
O(5)-C(5)-W	176.16(17)
N-C(6)-C(17)	118.64(16)
N-C(6)-P	111.80(12)
C(17)-C(6)-P	129.51(13)
N-C(7)-O(6)	108.24(14)
N-C(7)-C(15)	109.62(16)
O(6)-C(7)-C(15)	108.04(14)
N-C(7)-C(16)	110.17(15)
O(6)-C(7)-C(16)	107.86(15)
C(15)-C(7)-C(16)	112.77(16)
P-C(8)-Si(2)	120.79(9)
P-C(8)-Si(1)	110.74(9)
Si(2)-C(8)-Si(1)	113.26(9)
C(18)-C(17)-C(22)	118.98(16)
C(18)-C(17)-C(6)	122.41(16)
C(22)-C(17)-C(6)	118.55(16)
C(19)-C(18)-C(17)	120.53(18)
C(20)-C(19)-C(18)	120.24(19)
C(19)-C(20)-C(21)	119.92(18)
C(20)-C(21)-C(22)	120.08(19)
C(21)-C(22)-C(17)	120.25(18)

Kristallographische Daten von Komplex 92:

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	chriman	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ NO ₆ PSi ₂ W	
Formula weight	723.51	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.5808(6) Å	α = 97.158(2)°
	b = 10.8598(6) Å	β = 93.443(2)°
	c = 15.2169(11) Å	γ = 118.408(2)°
Volume	1511.63(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.590 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.991 mm ⁻¹	
F(000)	716	
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.36 to 30.03°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	31664	
Independent reflections	8819 [R(int) = 0.0351]	
Completeness to theta = 30.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8017 and 0.5625	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8819 / 261 / 373	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0541	
R indices (all data)	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0552	
Largest diff. peak and hole	1.561 and -1.159 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	2156.0(1)	3676.5(1)	1014.6(1)	25.3(1)
P	747.3(5)	3664.1(5)	2277.1(3)	21.6(1)
Si(2)	-2037.2(7)	4128.1(7)	2529.9(4)	35.7(1)
Si(1)	-2340.6(7)	1029.7(7)	1948.5(5)	35.3(1)
O(1)	4062(2)	3356(2)	-420.8(15)	62.6(6)
O(2)	-720(2)	1546(2)	-317.6(13)	56.3(5)
O(3)	2405(2)	1161.3(19)	1737.4(16)	55.4(5)
O(4)	1983(3)	6097(2)	119.8(14)	65.0(7)
O(5)	4985(2)	6076(2)	2295.8(13)	48.1(4)
C(1)	3365(3)	3507(2)	81.2(17)	40.4(5)
C(2)	304(3)	2279(3)	166.5(15)	36.2(5)
C(3)	2304(3)	2059(2)	1494.6(17)	36.9(5)
C(4)	2034(3)	5236(3)	459.3(14)	39.3(5)
C(5)	3978(2)	5197(2)	1840.6(15)	32.0(4)
C(8)	-1180(2)	3066(2)	1995.4(12)	25.9(3)
C(9)	-3857(3)	347(3)	1006(2)	54.8(7)
C(10)	-1400(3)	-35(2)	1685(2)	45.9(6)
C(11)	-3050(3)	616(3)	3031.5(19)	49.1(6)
C(12)	-4045(3)	3161(4)	2156(3)	61.1(8)
C(13)	-1740(4)	4438(4)	3776.3(19)	58.4(8)
C(14)	-1376(3)	5871(3)	2137.0(19)	45.3(6)
C(15)	2090(2)	6713.2(19)	3236.5(13)	27.6(4)
C(16)	2387(3)	7621(2)	4044.7(16)	47.7(7)
C(17)	2834(4)	9044(3)	4058.0(18)	58.4(8)
C(18)	2991(3)	9580(2)	3265.5(18)	44.7(6)
C(19)	2725(3)	8702(2)	2468.7(16)	40.3(5)
C(20)	2275(3)	7265(2)	2453.9(14)	34.1(4)
O(6)	810.8(16)	2642.2(14)	2967.5(9)	26.5(3)
C(6)	1566(2)	5186(2)	3243.9(13)	29.4(4)
C(7)	1013(3)	3243(2)	3909.3(14)	26.9(4)
N(1)	1597(2)	4766(2)	4000.9(12)	28.9(4)
C(21)	2003(4)	2884(4)	4440(2)	26.7(8)
C(22)	3404(3)	3323(3)	4256.1(18)	37.4(6)
C(23)	4346(3)	3085(3)	4798(2)	43.4(6)

C(24)	3893(4)	2427(3)	5526.5(19)	43.8(7)
C(25)	2514(5)	1993(4)	5716(2)	47.1(8)
C(26)	1550(3)	2208(3)	5167.9(17)	39.8(6)
C(7')	2215(14)	3430(12)	3522(8)	21(3)
N(1')	2558(13)	4918(11)	3697(8)	21(3)
C(21')	2128(19)	2810(40)	4363(19)	27(6)
C(22')	3395(17)	2992(18)	4836(10)	31(3)
C(23')	3310(20)	2470(20)	5637(11)	29(4)
C(24')	1999(19)	1790(20)	5947(14)	39(4)
C(25')	735(19)	1580(20)	5490(12)	43(5)
C(26')	799(17)	2069(19)	4674(11)	36(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

W-C(1)	2.016(2)	C(22)-C(23)	1.393(4)
W-C(4)	2.037(2)	C(23)-C(24)	1.380(4)
W-C(5)	2.046(2)	C(24)-C(25)	1.366(5)
W-C(2)	2.046(2)	C(25)-C(26)	1.401(4)
W-C(3)	2.052(2)	C(7')-N(1')	1.462(13)
W-P	2.4987(5)	C(7')-C(21')	1.509(15)
P-O(6)	1.6410(13)	C(21')-C(26')	1.395(14)
P-C(8)	1.825(2)	C(21')-C(22')	1.395(13)
P-C(6)	1.878(2)	C(22')-C(23')	1.400(14)
Si(2)-C(13)	1.865(3)	C(23')-C(24')	1.368(14)
Si(2)-C(14)	1.872(2)	C(24')-C(25')	1.373(14)
Si(2)-C(12)	1.877(3)	C(25')-C(26')	1.402(14)
Si(2)-C(8)	1.914(2)		
Si(1)-C(11)	1.869(3)	C(1)-W-C(4)	89.77(10)
Si(1)-C(9)	1.873(3)	C(1)-W-C(5)	90.99(9)
Si(1)-C(10)	1.876(3)	C(4)-W-C(5)	89.30(9)
Si(1)-C(8)	1.941(2)	C(1)-W-C(2)	90.11(10)
O(1)-C(1)	1.143(3)	C(4)-W-C(2)	86.41(10)
O(2)-C(2)	1.134(3)	C(5)-W-C(2)	175.56(8)
O(3)-C(3)	1.133(3)	C(1)-W-C(3)	86.80(11)
O(4)-C(4)	1.145(3)	C(4)-W-C(3)	176.25(9)
O(5)-C(5)	1.143(3)	C(5)-W-C(3)	92.26(9)
C(15)-C(20)	1.382(3)	C(2)-W-C(3)	92.10(9)
C(15)-C(16)	1.393(3)	C(1)-W-P	171.96(8)
C(15)-C(6)	1.479(2)	C(4)-W-P	98.15(7)
C(16)-C(17)	1.381(3)	C(5)-W-P	87.76(6)
C(17)-C(18)	1.388(4)	C(2)-W-P	91.74(7)
C(18)-C(19)	1.369(3)	C(3)-W-P	85.32(7)
C(19)-C(20)	1.394(3)	O(6)-P-C(8)	104.82(8)
O(6)-C(7')	1.453(12)	O(6)-P-C(6)	88.13(8)
O(6)-C(7)	1.457(2)	C(8)-P-C(6)	110.32(10)
C(6)-N(1)	1.295(2)	O(6)-P-W	111.46(6)
C(6)-N(1')	1.385(11)	C(8)-P-W	117.47(6)
C(7)-N(1)	1.447(3)	C(6)-P-W	119.76(7)
C(7)-C(21)	1.507(3)	C(13)-Si(2)-C(14)	109.47(14)
C(21)-C(22)	1.384(5)	C(13)-Si(2)-C(12)	107.93(17)
C(21)-C(26)	1.387(3)	C(14)-Si(2)-C(12)	104.32(13)

C(13)-Si(2)-C(8)	113.07(12)	C(22)-C(21)-C(7)	120.6(2)
C(14)-Si(2)-C(8)	111.67(11)	C(26)-C(21)-C(7)	119.7(3)
C(12)-Si(2)-C(8)	109.95(13)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(2)
C(11)-Si(1)-C(9)	111.22(14)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)
C(11)-Si(1)-C(10)	106.39(13)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(3)
C(9)-Si(1)-C(10)	104.75(14)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)
C(11)-Si(1)-C(8)	111.22(11)	C(21)-C(26)-C(25)	120.0(3)
C(9)-Si(1)-C(8)	107.22(11)	O(6)-C(7')-N(1')	106.9(9)
C(10)-Si(1)-C(8)	115.88(10)	O(6)-C(7')-C(21')	108.7(12)
O(1)-C(1)-W	175.9(3)	N(1')-C(7')-C(21')	112.9(19)
O(2)-C(2)-W	177.4(2)	C(6)-N(1')-C(7')	114.0(9)
O(3)-C(3)-W	177.9(2)	C(26')-C(21')-C(22')	120.2(13)
O(4)-C(4)-W	177.5(2)	C(26')-C(21')-C(7')	120.5(13)
O(5)-C(5)-W	178.0(2)	C(22')-C(21')-C(7')	119.3(13)
P-C(8)-Si(2)	120.90(11)	C(21')-C(22')-C(23')	118.6(13)
P-C(8)-Si(1)	111.23(10)	C(24')-C(23')-C(22')	120.3(15)
Si(2)-C(8)-Si(1)	113.55(10)	C(23')-C(24')-C(25')	122.2(17)
C(20)-C(15)-C(16)	118.92(18)	C(24')-C(25')-C(26')	118.3(15)
C(20)-C(15)-C(6)	122.23(18)	C(21')-C(26')-C(25')	120.3(1)
C(16)-C(15)-C(6)	118.84(18)		
C(17)-C(16)-C(15)	120.3(2)		
C(16)-C(17)-C(18)	120.2(2)		
C(19)-C(18)-C(17)	120.0(2)		
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(2)		
C(15)-C(20)-C(19)	120.7(2)		
C(7')-O(6)-C(7)	56.3(6)		
C(7')-O(6)-P	107.1(5)		
C(7)-O(6)-P	114.22(12)		
N(1)-C(6)-N(1')	47.9(5)		
N(1)-C(6)-C(15)	119.19(17)		
N(1')-C(6)-C(15)	113.8(5)		
N(1)-C(6)-P	112.10(14)		
N(1')-C(6)-P	101.5(5)		
C(15)-C(6)-P	128.66(14)		
N(1)-C(7)-O(6)	109.09(15)		
N(1)-C(7)-C(21)	111.3(2)		
O(6)-C(7)-C(21)	109.8(2)		
C(6)-N(1)-C(7)	113.18(17)		
C(22)-C(21)-C(26)	119.4(3)		

Lebenslauf

Name: Neumann
Vorname: Christoph
Geboren: 13. Dezember 1971 in Hildesheim
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1978-1982 Grundschohle Schellerten
1982-1984 Orientierungsstufe Ottbergen
1984-1991 Scharnhorst-Gymnasium Hildesheim
15. 06. 1991 Abitur

Wehrdienst:

1991-1992 Wehrdienst in Hildesheim

Hochschulausbildung:

WS 1992-SS 1998 Studium an der Technischen Universität Braunschweig im Fach Chemie (Diplom)
03/1998-09/1998 Anfertigung der Diplomarbeit unter Bertreuung von Prof. Dr. R. Streubel
29.09.1998 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Berufstätigkeit:

1998-2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig
2002-2004 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig
2004-2005 Tätigkeit als Labormitarbeiter bei Firma Heubach GmbH in Langelsheim
seit 11/2005 Tätigkeit als Prozessingenieur bei Firma Infineon AG, Dresden